

变价稀土元素 Eu 掺杂 BiCuSeO 热电性能的研究

康慧君¹, 张校影¹, 王燕遐², 李建波¹, 杨雄¹,
刘达权¹, 杨泽荣¹, 王同敏¹

(大连理工大学 1. 材料科学与工程学院 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室; 2. 三束材料改性重点实验室, 大连 116024)

摘要: 作为一种适于中温下使用的极具发展前景的新型热电材料, BiCuSeO 由于本征热导率低且 Seebeck 系数较高而广受关注。本研究探索了变价稀土元素 Eu 替换 Bi 位对 BiCuSeO 热电材料微观组织和热电性能的影响。实验结果显示, 样品中同时存在 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 两种价态的离子, 掺杂 Eu 元素不仅可以增加样品的载流子浓度, 还可以调整样品的能带结构, 进而改善样品的电输运性能, $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuSeO}$ 电导率显著提升, 在 823 K 时达到了 $98 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 相比于未掺杂样品提升了将近 6 倍。在温度为 823 K 时, $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 的功率因子可达 $0.32 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, ZT 值为 0.49。本研究表明, 掺杂变价稀土元素可以有效改善 BiCuSeO 热电材料的性能。

关键词: 热电材料; BiCuSeO; 变价元素掺杂

中图分类号: O472 文献标识码: A

Effect of Rare-earth Variable-valence Element Eu doping on Thermoelectric Property of BiCuSeO

KANG Huijun¹, ZHANG Xiaoying¹, WANG Yanxia², LI Jianbo¹, YANG Xiong¹,
LIU Daquan¹, YANG Zerong¹, WANG Tongmin¹

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Key Laboratory of Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: As a new promising thermoelectrical material in the range of intermediate temperature, BiCuSeO attracts much attention due to the combination of low intrinsic thermal conductivity and relatively high Seebeck coefficient. In this study, the effects of substituting variable-valence rare-earth element Eu for Bi site on the microstructure and thermoelectric performance of BiCuSeO-based material were investigated. The results indicate that ions of two valence states, Eu^{2+} and Eu^{3+} , coexist in the doped BiCuSeO samples. The doping of Eu not only improves the concentration of the carriers, but also modifies the band structure of BiCuSeO matrix, resulting in effective improvement of electrical transport properties. The electrical conductivity of $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuSeO}$ reaches $98 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 823 K, which is 6 times as high as that of the undoped sample. The power factor of $0.32 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ and ZT of 0.49 can be achieved at 823 K for $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ sample. This study shows that the doping of variable-valence rare-earth elements can effectively

收稿日期: 2019-11-08; 收到修改稿日期: 2019-12-16

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51971052, 51774065); 国家自然科学基金杰出青年基金项目(51525401); 辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC1808005); 大连市高层次人才创新支持计划(2017RQ026)

National Natural Science Foundation of China (51971052, 51774065); National Science Fund for Distinguished Young Scholars (51525401); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC1808005); Dalian High Level Talents Innovation Support Plan (2017RQ026)

作者简介: 康慧君(1982-), 男, 博士, 副教授. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

KANG Huijun(1982-), male, PhD, associate professor. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

通讯作者: 王同敏, 教授. E-mail: tmwang@dlut.edu.cn

WANG Tongmin, professor. E-mail: tmwang@dlut.edu.cn

improve the thermoelectric properties of BiCuSeO.

Key words: thermoelectric materials; BiCuSeO; variable-valence element doping

当今社会的经济发展受到能源短缺的制约, 并面临日益严重的环境污染等问题, 因此, 开发新型能源材料、提高能源转换效率越发重要, 热电材料在这种情况下应运而生。作为一种利用固体内部载流子运动来实现热能与电能直接相互转换的材料, 热电材料具有无噪声、安全可靠、不排放污染物等优点^[1-2]。由于其优异的节能环保性能, 热电材料有希望逐步取代一些传统的能源材料。因此, 近年来有关热电材料的研究受到人们的广泛关注^[3-4]。通常使用无量纲热电优值 ZT 衡量热电转换效率, $ZT=(S^2\sigma/\kappa_{\text{tot}})T$, 其中 T 为绝对温度, S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ_{tot} 为晶格热导率和电子热导率共同构成的总热导率^[3]。 ZT 值越高, 热电材料的转换效率就越高, 这在理论上要求同时实现高 Seebeck、高电导率和低热导率, 即符合 Slack 等^[5]提出的“电子晶体-声子玻璃”的理念。但是, 根据玻尔兹曼输运理论, 这三个热电参数之间存在耦合关系, 并且都与载流子浓度有关, 实现三个参数的最优匹配是热电领域需要解决的最关键问题。

迄今为止, 已发现的具有高 ZT 值的块体材料通常存在高温下不稳定、含有有害物质或者价格昂贵等缺点^[6]。氧化物热电材料因价格低廉、热稳定性和化学稳定性较好, 且对环境无害等特点而成为研究热点^[7-8]。其中, 具有 ZrCuSiAs 结构的 BiCuSeO 热电材料, 其晶体结构是由作为电子输运通道的导电层(Cu_2Se_2)²⁻和作为声子散射区的绝缘层(Bi_2O_2)²⁺沿着 c 轴交替堆叠形成。BiCuSeO 因为层间结合能较低并且拥有较低的杨氏模量, 所以其本征热导率也较低^[9]。但是由于纯相样品功率因子相对较低, 因此其热电优值并不理想。BiCuSeO 的 Seebeck 系数较大, 在室温下能达到 $400 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 提升其导电性能是获得较高 ZT 值的关键。

目前, 提高 BiCuSeO 导电性常用的方法是在 Bi 位掺杂一价元素(K^+ , Na^+ 和 Ag^+)^[10-12]或二价元素(Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 和 Pb^{2+})^[9, 13-16], 可以在绝缘层(Bi_2O_2)²⁺中产生空穴, 注入到导电层(Cu_2Se_2)²⁻中, 实现受主掺杂。BiCuSeO 是一种 p 型半导体, 载流子是空穴, 受主掺杂能够提高 BiCuSeO 的载流子浓度, 从而提高其导电性。另外一种常用的方法是采用等价元素(La^{3+} , In^{3+})^[17-19]替代 Bi 位, 通过调整 BiCuSeO 的能带结构来增加其载流子迁移率。本研究采用稀土元素 Eu 作为掺杂元素替代 Bi 位。作为

变价金属, Eu 存在两种价态 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} , 一方面引入的 Eu^{2+} 可以提高 BiCuSeO 的载流子浓度, 另一方面引入的 Eu^{3+} 可以调整能带结构, 从而提高其导电性, 进而获得热电转换效率较高的 Eu 掺杂 BiCuSeO 热电材料。

1 实验方法

1.1 材料制备与合成

实验采用两步固相法合成 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ ($x=0, 0.025, 0.075, 0.15$) 粉体, 然后采用放电等离子烧结 (SPS) 成块体试样。首先在充满氩气的手套箱中按照 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ ($x=0, 0.025, 0.075, 0.15$) 化学计量比称取总重量为 20 g 的 Bi (99.999%, Alfa Aesar)、 Cu_2O (99.9%, Alfa Aesar)、Se (99.999%, Alfa Aesar)、 Eu_2O_3 (99.99%, Aladdin AR)、 Bi_2O_3 (99.999%, Alfa Aesar) 原材料粉体, 在玛瑙研钵中手动研磨使其混合均匀后倒入 $\phi 13 \text{ mm}$ 的不锈钢模具, 使用电动压片机(轴向压力为 20 MPa)将粉体压为圆柱体。将样品放入平底石英管中, 抽真空至 $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后进行封管。为了保证样品受热均匀, 将装有样品的石英管竖直放入气氛箱式炉中进行第一步退火处理, 退火温度为 573 K, 保温 12 h。为了避免 Se 元素的挥发, 升温速率选择为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。将退火处理后的样品研磨成粉体后冷压为 $\phi 13 \text{ mm}$ 的圆柱, 再次封入石英管中, 然后在气氛箱式炉中 973 K 温度下进行第二步退火处理, 保温 24 h。对随炉冷却后的圆柱样品进行高能球磨, 球料比为 15 : 1, 球磨机转速为 900 r/min。将球磨得到的粉体采用 SPS 烧结成 $\phi 13 \text{ mm}$ 的圆柱块体试样, 烧结温度 873 K, 保温 10 min, 轴向压力为 80 MPa。

1.2 材料表征与性能测试

使用 X 射线衍射仪 (XRD, EMPYREAN) 表征样品的物相结构; 使用扫描电子显微镜 (SUPARR 55) 分析样品的断口微观组织形貌和晶粒尺寸等; 使用 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy) 鉴定样品中元素尤其是变价元素的价态; 采用 Seebeck 系数/电导率测试系统 (LSR-3) 测试样品的 Seebeck 系数和电导率, 样品尺寸为 $11 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$; 样品的热扩散系数用激光热导仪 (NETZSCH, LFA457) 测试, 采用 Dulong-Petit 公式 $C_p=3R/M$ 计算样品的比热, 通过阿基米德排水法获得样品的密度, 最终由

公式 $\kappa=C_p \times D \times \rho$ 计算得到样品的热导率。热电性能测试的样品尺寸为 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。通过 VASP 软件包中实现的 PBE 广义梯度近似方法, 采用第一性原理密度泛函理论(DFT)计算 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 的能带结构, 对于布里渊区积分, 使用间距为 $2\pi \times 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 的 k 点网格, 并将平面波截断能设置为 500 eV。为了说明强相关电子的可能影响, 分别使用库仑相互作用参数 U (Cr 为 4.5 eV; Eu 为 7 eV), J (Cr 为 0.5 eV; Eu 为 0.5 eV) 进行 GGA+U 单点能量计算, 超胞大小为 $5 \times 2 \times 2$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 SPS 烧结后块体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ ($x=0, 0.025, 0.075, 0.15$) 的 X 射线衍射图谱。随着 Eu 元素含量的增加, 所有块体的衍射峰都未发生明显偏移, 并与 BiCuSeO 标准卡片(PDF#82-0464)的衍射峰吻合, 具有 ZrCuSiAs 型晶体结构。在 XRD 检测精度范围内未发现明显的第二相杂峰, 说明所制备的块体样品均为单相。XRD 精修得到的晶格参数如表 1 所示, a 与 c 的值随着 Eu 含量的增加并未发生明显的变化, 这是因为 Bi^{3+} (0.096 nm)、 Eu^{3+} (0.096 nm)、 Eu^{2+} (0.110 nm) 离子半径比较接近, 所以 Eu 替换 Bi 位后 BiCuSeO 的晶格结构没有显著变化。

图 2 为不同 Eu 掺杂量的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ ($x=0,$

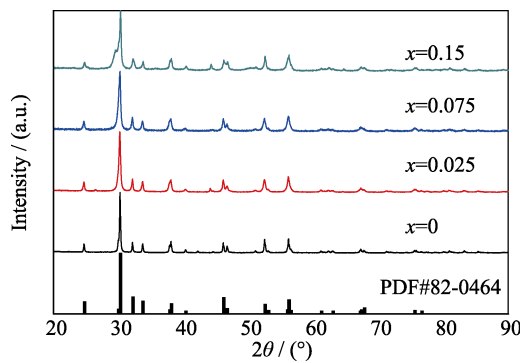


图 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 块体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ samples

表 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 样品晶格参数

Table 1	Lattice parameters of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ samples	
	a/nm	c/nm
BiCuSeO	0.39354	0.89413
$\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$	0.39358	0.89423
$\text{Bi}_{0.925}\text{Eu}_{0.075}\text{CuSeO}$	0.39355	0.89436
$\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuSeO}$	0.39354	0.89442

0.025, 0.075, 0.15) 块体样品的断口 SEM 形貌。从图中可以看出, 纯相 BiCuSeO 的晶粒呈层片状结构。相同的制备手段下, Eu 元素掺杂的样品晶粒明显细化。 $\text{Bi}_{0.925}\text{Eu}_{0.075}\text{CuSeO}$ 和 $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuSeO}$ 的晶粒细化效果更加明显, 这有助于得到比较致密的样品。利用阿基米德排水法测量样品的密度(表 2), 纯相 BiCuSeO 的相对密度为 77.3%, 掺杂 Eu 之后的块体样品相对密度均为 92% 以上, 高致密度有利于提升热电材料的电导率。除此之外, 晶粒细化增加了晶界数量, 可以强化声子的散射, 从而降低晶格热导率。

2.2 电、热输运性能分析

图 3 为 $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 样品表面的 X 射线光电子能谱图(XPS)。宽谱扫描(图 3(a))显示, 样品只含有 Bi、Cu、Se、O 和 Eu 五种元素, 不含其它杂质元素。为了确定稀土 Eu 元素的化学价态, 对 $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 样品进行窄谱扫描, 结果如图 3(b) 所示。在 1145~1170 eV 范围内存在两个较为明显的峰, 结合能为 1155 eV 的峰对应 Eu^{2+} , 1164 eV 处的峰则对应 Eu^{3+} [20-21]。综上所述, 本研究成功制备了含 Eu^{2+} 和 Eu^{3+} 混合价态的 $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 样品。

为了探究 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 样品性能调控的内在机理, 利用第一性原理对样品能带结构进行计算, 结果如图 4 所示。未掺杂的样品的费米能级在价带与导带之间(图 4(a)), 随着 Eu 掺杂含量的增加, 费米能级逐渐向价带靠近, $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 的费米能级与

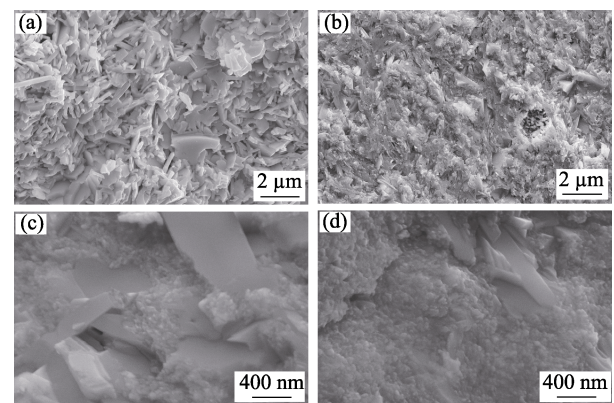


图 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 样品的断口 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of the fracture surface of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ (a) $x=0$; (b) $x=0.025$; (c) $x=0.075$; (d) $x=0.15$

表 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 块体密度测试结果

Table 1	Densities of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ bulk samples			
$\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$	$x=0$	$x=0.025$	$x=0.075$	$x=0.15$
Density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	6.888	8.421	8.43	8.257
Relative density	77.3%	94.5%	94.6%	92.6%

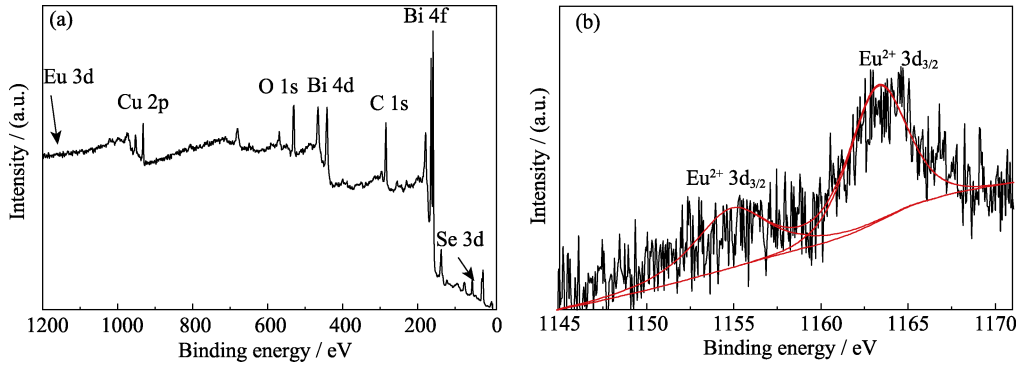


图 3 Bi_{0.975}Eu_{0.025}CuSeO 样品的 XPS(a)全谱和(b)Eu²⁺/Eu³⁺ 谱图
Fig. 3 XPS (a) total survey and (b) spectra of valence state of Eu²⁺/Eu³⁺ for Bi_{0.975}Eu_{0.025}CuSeO sample

价带顶部相重合(图 4(b)), 带隙宽度随着 Eu 掺杂量的增加呈现减小的趋势, 因此 Bi_{0.85}Eu_{0.15}CuSeO (图 4(d))的带隙从纯相样品的 0.54 eV 下降到 0.50 eV。随着带隙的减小, 温度的升高将促进载流子(电子)跨越带隙, 跃迁至导带中, 从而在价带中留下空穴^[22]。

对 Bi_{1-x}Eu_xCuSeO 进行室温霍尔系数测试, 得到载流子浓度和迁移率变化如图 5 所示, 掺杂 Eu 后样品

的载流子浓度均比纯相样品高, 其中 Bi_{0.85}Eu_{0.15}CuSeO 样品的载流子浓度显著提升, 能够达到 $7.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 远远高于未掺杂纯相样品的 $4.26 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。载流子浓度的增加会增强载流子之间的散射, 从而导致迁移率在在一定程度上降低。

图 6(a)为 Bi_{1-x}Eu_xCuSeO 块体样品的电导率随温度的变化曲线, 从中可以看出, 纯相 BiCuSeO 的电导率随温度的升高而升高, 呈现出典型的半导体导电特征, 导电性较差, 在 823 K 时电导率仅为 $16 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Bi_{0.85}Eu_{0.15}CuSeO 的电导率大幅度提升, 在 823 K 时达到 $98 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 是纯相的近 6 倍。这主要是因为样品的电导率和载流子浓度及迁移率成正比, 纯相 BiCuSeO 的本征载流子浓度较低, 掺杂后 Eu²⁺ 替代 Bi³⁺, 在绝缘层(Bi₂O₂)²⁺中产生空穴, 注入到导电层(Cu₂Se₂)²⁻中, 增加了样品的载流子浓度。迁移率虽然有一定程度的下降, 但是载流子浓度显著提升, 所以电导率升高。同时, Eu³⁺替代 Bi³⁺导致 BiCuSeO 基材料的能带结构发生变化, 带隙缩小, 使得载流子更容易跃迁到导带中, 载流子浓度升高, 从而对样品的电输运性能产生影响。这与报道中利用等价元素替代(如 Te 替代 Se、Sb 替代 Bi)调整 BiCuSeO 的能带结构, 从而改善样品的电输运性能相符^[22-23]。

Eu 掺杂除了对样品的电导率产生影响之外, 对样品的 Seebeck 系数也有很大影响。如图 6(b)所示, 所有 Bi_{1-x}Eu_xCuSeO 样品的 Seebeck 数值均为正值, 说明样品为 p 型半导体。纯相 BiCuSeO 由于其本身特殊的层状自然超晶格结构, 产生载流子限域效应, 所以其 Seebeck 系数较大, 在整个测试温度区间内均处于 $229 \sim 349 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间。随着 Eu 掺杂量的增加, 样品 Seebeck 系数减小, 这主要是由于 Seebeck 系数与载流子浓度的反耦合作用关系, 在温度为 823 K 时, 与纯相相比($337 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$), Bi_{0.85}Eu_{0.15}CuSeO 的 Seebeck 系数下降至 $156 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

根据测得的塞贝克系数和电导率, 由公式 $PF=S^2\sigma$

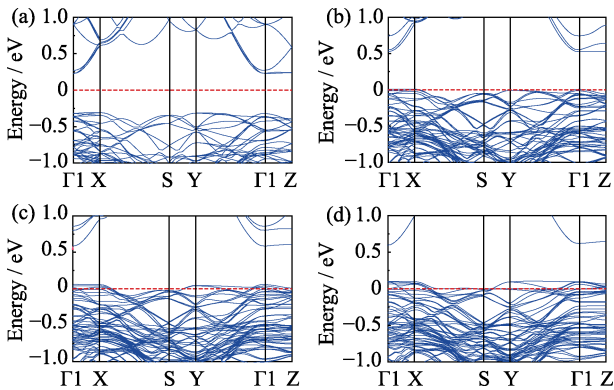


图 4 Bi_{1-x}Eu_xCuSeO 样品的能带结构及带隙变化图
Fig. 4 Electronic bands and band gaps of Bi_{1-x}Eu_xCuSeO (a) x=0; (b) x=0.025; (c) x=0.075; (d) x=0.15

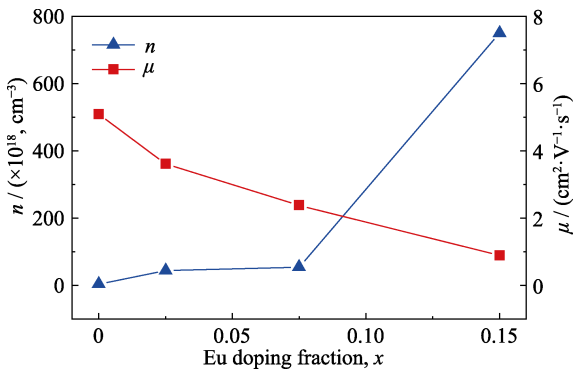


图 5 室温下 Bi_{1-x}Eu_xCuSeO 载流子浓度和载流子迁移率的变化曲线
Fig. 5 Carrier concentrations and mobilities of Bi_{1-x}Eu_xCuSeO samples varied with x at room temperature

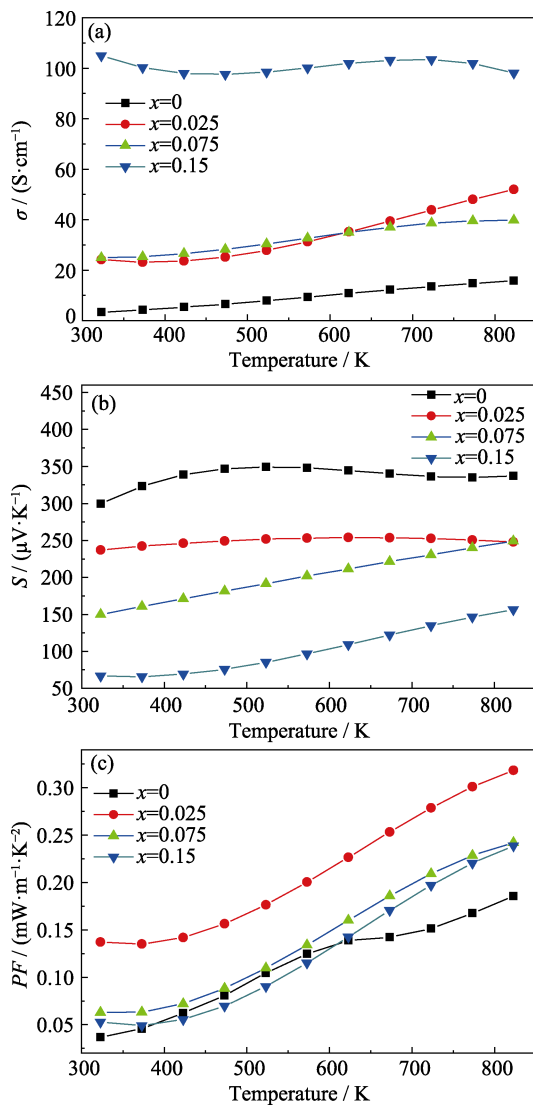


图6 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 样品的电输运性能随温度的变化曲线
Fig. 6 Temperature dependence of electrical transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ samples
(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor

求得功率因子, 结果如图 6(c)所示。所有样品的功率因子均随温度的升高而升高。 $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 最为显著, 在 823 K 时约为 $0.32 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与纯相相比提高了近 1.8 倍。这是由于该样品在电导率提高的同时, 保持了相对较高的 Seebeck 系数。然而, 随着掺杂 Eu 元素含量的继续增大, 电导率的提高不足以弥补 Seebeck 系数降低带来的影响, 导致功率因子开始降低。

图 7 为 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 块体样品的热输运性能随温度的变化曲线。样品的总热导率由公式 $\kappa = D \times \rho \times C_p$ 求得, 比热容 C_p 由 Dulong-Petit 公式 $C_p = 3R/M$ 求得, 其中 M 为平均相对原子质量, R 为通用气体常数 ($8.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。样品的总热导率 (κ_{tot}) 是由晶格热导率 (κ_{lat}) 和电子热导率 (κ_{ele}) 共同组成, 其中电子热导率可由 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_{\text{ele}} = \sigma LT$ 得到,

L 为洛伦兹因子, 简并状态下为常数 $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ 。在 κ_{lat} 和 κ_{ele} 的共同作用下, 样品总热导率随 Eu 含量的增大而略有增加。纯相 BiCuSeO 样品在 323 K 时总热导率为 $0.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 当温度升高至 823 K 时, 样品的总热导率降低至 $0.28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。与其它类型的热电材料相比, BiCuSeO 热导率较低, 这主要与其低的杨氏模量和弱的层间结合力有关。随着 Eu 含量从 0 增大到 0.15, 样品的热导率呈现略微增加的趋势, 温度为 323 K 时, $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuSeO}$ 的总热导率为 $0.89 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 温度为 823 K 时, 总热导率下降至 $0.60 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Eu 掺杂导致 BiCuSeO 热导率的提高一方面是由于 Eu (151.964) 和 Bi (208.890) 之间的原子量差别较大, Eu 比 Bi 原子轻, 造成声速传播较快, 晶格振动频率更快, 最终导致光学声子散射较弱, 晶格热导率升高^[23-24] (图 7(b)); 另一方面, 随着掺杂量的增加, 样品导电率 σ 升高, 相应的电子热导率增加, 导致样品的总热导率亦随之增加。 $\text{Bi}_{0.925}\text{Eu}_{0.075}\text{CuSeO}$ 的晶格热导率和总热导率相比于 $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 略微降低的主要原因是 $\text{Bi}_{0.925}\text{Eu}_{0.075}\text{CuSeO}$ 的晶粒由于 Eu 掺杂量的增大而明显细化, 使得晶界增多, 声子散射更加剧烈。

根据样品的电性能和热性能可以计算 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 样品的无量纲热电优值 ZT , ZT 值随温度的变化曲线如图 8 所示。所有样品的 ZT 值均随温度的升高而

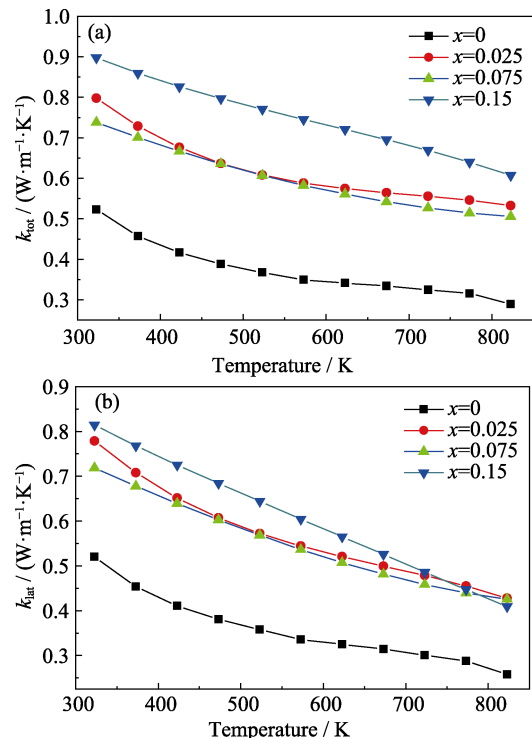


图7 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 块体样品的热输运性能随温度的变化曲线
Fig. 7 Temperature dependence of thermal transport properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ samples
(a) Total thermal conductivity; (b) Lattice thermal conductivity

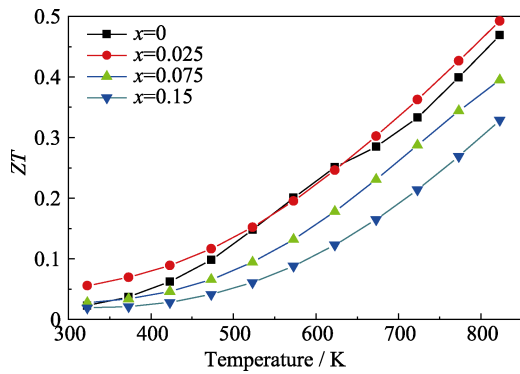


图 8 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ 的热电优值 ZT 随温度的变化曲线
Fig. 8 Temperature dependences for ZT of $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ samples

增大。在整个测试温度范围内, $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 由于功率因子 PF 比较高, 且热导率相对较低, 所以其 ZT 值也最高。温度为 823 K 时, ZT 值可达 0.49, 比相同温度下纯相样品的 ZT 值提高了 0.03。其他掺杂样品由于功率因子 PF 的提高不足以补偿总热导率增大带来的影响, 导致热电优值 ZT 低于纯相样品。

3 结论

选取 BiCuSeO 热电材料作为研究对象, 通过掺杂变价稀土元素 Eu 替代 Bi 位, 使用 SPS 制备出高致密度的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{CuSeO}$ ($x=0, 0.025, 0.075, 0.15$) 的样品。 Eu^{2+} 可以引入空穴, 从而增加载流子浓度, Eu^{3+} 则可以调整能带结构, 所以 Eu 掺杂后样品的电性能明显得到了提升。 $\text{Bi}_{0.85}\text{Eu}_{0.15}\text{CuSeO}$ 样品在 823 K 时, 电导率达到最高值 $98 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比纯相样品提高近 6 倍。所有样品在测试温度范围内具有相对较低的热导率 ($0.3\sim 0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), $\text{Bi}_{0.975}\text{Eu}_{0.025}\text{CuSeO}$ 样品在 823 K 时热电优值 ZT 可达 0.49。与现有研究中掺杂单一价态元素方法不同的是, 本研究证实了变价元素可以实现载流子浓度与能带结构的协同优化, 为变价稀土元素掺杂提升材料热电性能提供了有力的实验证明。

参考文献:

- [1] DISALVO F J. Thermoelectric cooling and power generation. *Science*, 1999, **285**(5428): 703–706.
- [2] TANI T, ITAHARA H, XIA C, *et al.* Topotactic synthesis of highly-textured thermoelectric cobaltites. *Journal of Materials Chemistry*, 2003, **13**(8): 1865–1867.
- [3] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **48**(46): 8616–8639.
- [4] ZHANG H Q, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 279–293.
- [5] ZOU D F, XIE S H, LIU Y Y, *et al.* Electronic structures and thermoelectric properties of layered BiCuOCh oxychalcogenides ($\text{Ch}=\text{S}, \text{Se}$ and Te): first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(31): 8888.
- [6] NAG A, SHUBHA V. Oxide thermoelectric materials: a structure–property relationship. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43**(4): 962–977.
- [7] WAN C L, WANG Y F, WANG N, *et al.* Development of novel thermoelectric materials by reduction of lattice thermal conductivity. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2010, **11**(4): 044306.
- [8] PEI Y Z, SHI X Y, LALONDE A, *et al.* Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473**(7345): 66.
- [9] LI F, WEI T R, KANG F Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of Ca-doped BiCuSeO in a wide temperature range. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1**(38): 11942–11949.
- [10] LEE D S, AN T H, JEONG M, *et al.* Density of state effective mass and related charge transport properties in K-doped BiCuOSe . *Applied Physics Letters*, 2013, **103**(23): 789–793.
- [11] LI J, SUI J H, PEI Y L, *et al.* The roles of Na doping in BiCuSeO oxyselenides as a thermoelectric material. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(14): 4903–4906.
- [12] LIU Y C, ZHENG Y H, ZHAN B, *et al.* Influence of Ag doping on thermoelectric properties of BiCuSeO . *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, **35**(2): 845–849.
- [13] LI J, SUI J H, BARRETEAU C, *et al.* Thermoelectric properties of Mg doped p-type BiCuSeO oxyselenides. *Journal of Alloys & Compounds*, 2013, **551**(551): 649–653.
- [14] ZHAO L D, BERARDAN D, PEI Y L, *et al.* $\text{Bi}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuSeO}$ oxyselenides as promising thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 2010, **97**(9): 105.
- [15] FENG D, ZHENG F S, WU D, *et al.* Investigation into the extremely low thermal conductivity in Ba heavily doped BiCuSeO . *Nano Energy*, 2016, **27**: 167–174.
- [16] LAN J L, LIU Y C, ZHAN B, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Pb-doped BiCuSeO ceramics. *Advanced Materials*, 2013, **96**(9): 2710–2713.
- [17] LIU Y C, DING J X, XU B, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(23): 233903.
- [18] LEI J D, GUAN W B, ZHANG D M, *et al.* Isoelectronic indium doping for thermoelectric enhancements in BiCuSeO . *Applied Surface Science*, 2019, **473**: 985–991.
- [19] LI Z, XIAO C. Optimizing electrical and thermal transport property in BiCuSeO superlattice via heterolayer-isovalent dual-doping approach. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 294–300.
- [20] LI M X, LIU H B, CHEN T H, *et al.* Nano-hematite prepared by activation of natural siderite and its performance on immobilization of Eu(III) . *Applied Geochemistry*, 2017, **84**: 154–161.
- [21] ROGERS J J, MACKENZIE K J D, REES G, *et al.* New phosphors based on the reduction of Eu(III) to Eu(II) in ion-exchanged aluminosilicate and gallium silicate inorganic polymers. *Ceramics International*, 2017, **44**(1): 1110–1119.
- [22] LIU Y, LAN J L, XU W, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of a BiCuSeO system via band gap tuning. *Chemical Communications*, 2013, **49**(73): 8075–8077.
- [23] FENG B, LI G Q, HOU Y H, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Sb-doped BiCuSeO due to decreased band gap. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, **712**: 386–393.
- [24] FENG B, LI G Q, ZHAO P, *et al.* Enhancing thermoelectric and mechanical performances in BiCuSeO by increasing bond covalency and nanostructuring. *Journal of Solid State Chemistry*, 2018, **265**: 306–313.