

不同元素掺杂对 CaTiO_3 微观结构及热电性能的影响

李建波¹, 田震¹, 蒋全伟¹, 于砺锋¹,
康慧君^{1,2}, 曹志强^{1,2}, 王同敏^{1,2}

(1. 大连理工大学 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, 大连 116024; 2. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315000)

摘要: CaTiO_3 是一种新兴的高温氧化物热电材料, 但多种元素掺杂对其微观结构与热电性能的影响规律尚不清晰。本研究采用水热法结合真空热压烧结分别制备了 Cr、Nb、Eu、Dy、Ce 与 La 六种不同元素掺杂的 CaTiO_3 多晶块体样品。Cr 掺杂导致大量纳米级 Cr 相析出, 由于基体中施主元素含量过低, 功率因子严重损失, 其 ZT 仅为 0.012(983 K)。Eu 掺杂并未为基体提供施主载流子, 导致 ZT 提升不明显, 仅为 0.141(1031 K)。Nb 掺杂导致高热导的微米级 Nb 相析出, 热导率上升, 但基体中 Nb 含量较多为基体提供了载流子, 使其 ZT 有明显改善, 达到 0.263(1013 K)。Dy、Ce 与 La 掺杂则既提供载流子又作为点缺陷散射声子, 既提高了功率因子又降低了晶格热导率, 极大地提升了热电性能, ZT 在 1031 K 分别达到 0.357、0.398、0.329, 比纯 CaTiO_3 (0.096)分别提升了 296%、342%、265%。其中, Dy 掺杂的样品在整个温度测试范围内具有最低的晶格热导率和较高的功率因子, 通过调控 Dy 含量与晶界处富集第二相的含量, 可以解耦电和热传输性能, 有望刷新目前 CaTiO_3 的 ZT 记录。本研究揭示了多种元素掺杂条件下 CaTiO_3 的成分-结构-性能联系, 为其在高温热电领域的应用提供了理论支撑。

关键词: CaTiO_3 ; 氧化物热电材料; 微观结构; 元素掺杂

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effects of Different Element Doping on Microstructure and Thermoelectric Properties of CaTiO_3

LI Jianbo¹, TIAN Zhen¹, JIANG Quanwei¹, YU Lifeng¹, KANG Huijun^{1,2},
CAO Zhiqiang^{1,2}, WANG Tongmin^{1,2}

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315000, China)

Abstract: Despite the growing research in CaTiO_3 as a novel high-temperature oxide thermoelectric material, effects of various elements doping on the microstructure and thermoelectric performance of CaTiO_3 have not been fully understood. Here, a combination of hydrothermal synthesis and vacuum hot-press sintering techniques was employed to fabricate polycrystalline bulks of CaTiO_3 doped with six elements: Cr, Nb, Eu, Dy, Ce, and La. Cr doping resulted in substantial precipitation of nanoscale Cr phases, leading to a severely compromised power factor

收稿日期: 2023-06-19; 收到修改稿日期: 2023-07-25; 网络出版日期: 2023-08-21

基金项目: 国家自然科学基金(52271025, 51971052, 51927801, 51834009); 辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC2007183)

National Natural Science Foundation of China (52271025, 51971052, 51927801, 51834009); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2007183).

作者简介: 李建波(1991-), 男, 博士研究生. E-mail: lijianbo0408@mail.dlut.edu.cn

LI Jianbo (1991-), male, PhD candidate. E-mail: lijianbo0408@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 康慧君, 教授. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

KANG Huijun, professor. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

and a ZT of only 0.012 at 983 K due to insufficient donor element concentration in the matrix. Incorporating Eu as a donor carrier in the matrix is proved ineffective, resulting in a marginal ZT enhancement of 0.141 at 1031 K. Nb doping resulted in the formation of micrometer-scale Nb phases with high thermal conductivity, leading to an elevation in thermal conductivity. However, the relatively higher Nb concentration in the matrix provided carriers, resulting in a noticeable ZT improvement to 0.263 at 1013 K. On the contrary, Dy, Ce, and La doping exhibited remarkable dual functionality as donor dopants and point defects, thereby significantly enhancing the power factor and concurrently reducing the lattice thermal conductivity. These improvements were achieved through efficient manipulation of carrier concentration and implementation of phonon scattering. As a result, the thermoelectric figure of merit (ZT) reached 0.357, 0.398, and 0.329 at 1031 K for Dy, Ce, and La-doped CaTiO_3 bulks, respectively. These values represent an extraordinary improvement of 296%, 342%, and 265%, respectively, as compared to that of the pristine CaTiO_3 (0.096 @1031 K). Notably, Dy-doped samples exhibited significantly reduced lattice thermal conductivity and comparatively higher power factors over the entire temperature range. Regulating Dy content and enhancing the second phase at grain boundaries enabled the decoupling of electrical and thermal transport properties, potentially surpassing the current ZT record of CaTiO_3 . This study provides valuable insights into the relationships among composition, structure, and performance in CaTiO_3 doped with various elements, offering theoretical support for high-temperature thermoelectric applications.

Key words: CaTiO_3 ; oxide thermoelectric material; microstructure; element doping

1839 年, 德国矿物学家古斯塔夫·罗斯(Gustav Rose)首次发现了钛酸钙。 CaTiO_3 是典型的 ABO_3 型钙钛矿结构, 在 1380 K 以下为正交结构, 空间群为 Pnma; 在 1380~1500 K 转变为另一种正交结构, 空间群为 Cmcm; 1500 K 时转变为四方结构, 空间群为 I4/mcm; 1580 K 以上转变成立方结构, 空间群为 $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ^[1]。图 1 为 CaTiO_3 在室温下的结构示意图。离子半径较大的 Ca^{2+} 与 8 个 O^{2-} 配位形成 Ca-O 十二面体, 而半径较小的 Ti^{4+} 与 O^{2-} 形成 Ti-O 八面体。由于 CaTiO_3 受到八面体和十二面体配位的几何约束, 其结构比较稳定^[2]。同价或异价的离子置换 Ca^{2+} 或 Ti^{4+} 时, 会使 CaTiO_3 产生新的氧化还原性质与表面性质, 从而改变 CaTiO_3 的物理化学性质。因

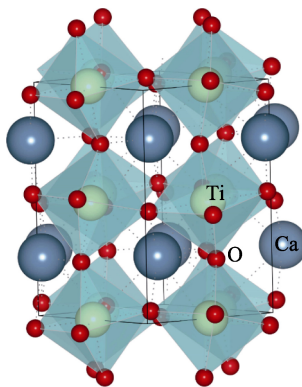


图 1 室温下 CaTiO_3 的晶体结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of crystal structure for CaTiO_3 at room temperature

此, CaTiO_3 在微波通信、薄膜电容器、光催化、非易失性存储器、光电化学电池、硬盘读取磁头、自旋电子器件、激光以及固定放射性废料等方面有广泛应用^[3-11]。但是由于电导率较差、热导率较高, CaTiO_3 作为热电材料一直未被关注。

热电性能通常由无量纲热电优值 $\text{ZT} = S^2 T / \kappa$ 来评估^[12], S 、 σ 、和 T 分别是塞贝克系数、电导率和热力学温度。 $S^2 \sigma$ 为功率因子(PF), 总热导率 κ 由电子热导率 κ_e 与晶格热导率 κ_L 组成^[13]。波尔兹曼运输方程与密度泛函理论计算结果表明, 理论上, CaTiO_3 具备良好的热电性能^[14-15]。然而, 通过空气烧结制备的 CaTiO_3 的电阻极大^[16], 导致其热电性能过差, 这主要与 CaTiO_3 的带隙^[17]过大阻碍了电子的跃迁有关。Li 等^[18]发现通过在 CaTiO_3 中引入氧空位, 可有效地提升 CaTiO_3 的电导率与热电性能, 使 CaTiO_3 的 ZT 从 0 提升至 0.07(1013 K)。Xiao 等^[19]发现 Ca 与 Eu 可以完全互溶, 原子分数 20% 的 Eu 与 80% 的 Ca 即 $\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$, 造成晶格畸变的同时提升了载流子浓度并降低了热导率, 有效提升了样品的平均 ZT, 并且在 1142 K 获得最大 ZT(0.16)。在此基础上, Eu 和 Nb 双重掺杂 CaTiO_3 得到 $\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$, 由于 Eu4f、Nb4d 与 Ti3d 轨道强杂化引起 d-f 电子交换, 改善了电输运性质。同时, Eu 替代 Ca 造成的大质量差可以有效散射声子并降低晶格热导率, 使 $\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ 的 ZT 在 1173 K 提升至 0.3^[20]。Li 等^[18]在 CaTiO_3 中掺入 La

元素,随着 La 掺入量增大, ZT 呈现先升高后降低趋势,当 La 掺杂量为原子分数 20% 时,即 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$, 获得的 ZT 较高(在 1011 K 达到 0.4)。变价 Ce 元素掺杂的 CaTiO_3 同样在原子分数 20% 时获得最优的热电性能。与 La 元素掺杂不同的是, Ce 元素既可提供载流子,又能形成点缺陷散射声子,同时可诱导 CaTiO_3 基体形成超晶格结构,极大地降低了晶格热导率,提升平均 ZT^[21]。然而,目前对 CaTiO_3 热电性能的研究较为有限,仍存在问题,比如 Eu 掺杂 CaTiO_3 在强还原性条件(高温高真空)下进行烧结能否获得更多氧空位,进而提升 ZT; 单掺 Nb 元素能否带来更好的热电性能; 同为变价元素的 Dy 掺杂能否产生超晶格结构,从而大幅度降低晶格热导率提升热电性能; 廉价的 Cr 元素掺杂能否同样得到较高的热电性能等。因此,本工作选取 Cr、Nb、Eu、Dy、Ce 和 La 六种元素以原子分数 20% 分别掺杂 CaTiO_3 (Ce、La 作为参照元素),揭示不同元素掺杂形成的微观结构对热电性能的影响规律,拓宽 CaTiO_3 的研究视野,探索有效元素掺杂以获得更低的热导率和更高的热电性能。

钙钛矿氧化物热电粉体材料常用的制备方法包括:固相反应法^[22]、聚合复合法^[23]、水热合成法^[24]、溶胶-凝胶法^[25]和燃烧合成^[26]等方法。块体常用制备方法包括:放电等离子烧结、真空热压烧结^[27]、碳粉埋烧法^[28]和空气烧结法^[29]等。其中,与其他粉体制备方法相比,水热制备法具有纯度高、形状可控、分散性好、实验设备简单、反应温度低和周期短等优点;真空热压烧结法可以在氧化物中获得稳定的氧空位,对提升 n 型氧化物的热电性能至关重要。因此,本工作采用水热法结合真空热压烧结法制备了不同元素掺杂的 CaTiO_3 热电块体材料。

1 实验方法

粉体制备流程如图 2 所示,将 CaCl_2 粉体溶于去离子水中形成溶液 A,钛酸四丁酯溶于乙二醇中形成溶液 B, NaOH 粉体溶于去离子水中形成溶液 C。混合溶液 A、B、C 后得到前驱体溶液 D,倒入高压反应釜中,在 180 °C 干燥箱保温 24 h。将得到的固液混合物经过滤、洗涤、干燥后得到 CaTiO_3 粉体。其中,按照化学计量比,分别将 CrCl_3 粉体或 NbCl_5 粉体溶于溶液 B 中, $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉体、 $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉体、 $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉体或 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉体溶于溶液 A 中,分别获得 $\text{CaTi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{CaTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Dy}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$ 、

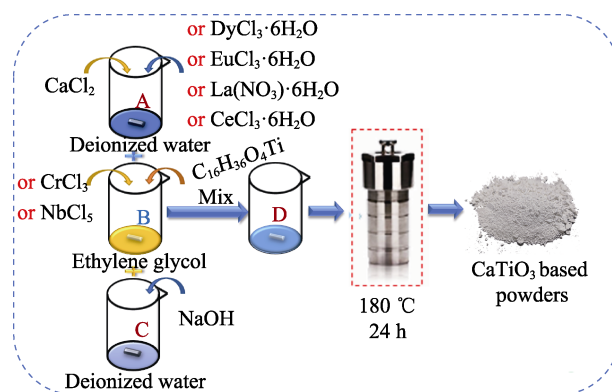


图 2 水热法合成 CaTiO_3 的示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of CaTiO_3 by hydrothermal method

$\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$ 、 $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$ 粉体,分别标记为 Cr20、Nb20、Eu20、Dy20、Ce20 和 La20。将上述粉体采用研钵研磨后放入石墨模具,进行真空热压烧结,在 1500 °C 保温 2 h,得到块体材料。其中,升温速率为 20 °C/min(<800 °C), 10 °C/min(800~1500 °C)。

2 结果与讨论

2.1 材料的物相分析

图 3(a)为水热法合成的 CaTiO_3 、Cr20、Nb20、Eu20、Dy20、Ce20 和 La20 粉体的 XRD 图谱。所有样品的 XRD 衍射峰与标准 PDF (78-1013) 的特征峰吻合,表明所合成的样品主相均为正交结构的 CaTiO_3 , 空间群为 Pnma。在 Cr20、Nb20、Eu20、Dy20、Ce20 与 La20 粉体的 XRD 图谱中分别出现了少量 Cr_3O_8 、少量 $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、大量 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 、大量 $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、大量 CeO_2 与 Ce_2O_3 和大量 $\text{La}(\text{OH})_3$ 等杂质,如图 3(a)所示。

从图 3(b)的局部放大图可以看出, Cr 和 Nb 掺杂的 CaTiO_3 粉体的 XRD 衍射峰与纯 CaTiO_3 的峰位相比,峰位向左发生偏移,说明大离子半径的 Cr 和 Nb 进入到了 CaTiO_3 晶格中(表 1); 而 Eu、Dy、Ce 和 La 掺杂的 CaTiO_3 粉体的 XRD 衍射峰并未发生偏移,说明掺杂元素并未进入到 CaTiO_3 晶格内,而是以氧化物或氢氧化物等杂质存在。粉体经过高温烧结后, Eu、Dy、Ce、La 等元素的氧化物或氢氧化物杂质基本消失,而 Cr 和 Nb 掺杂的块体样品分别析出了 Cr 相和 Nb 相,如图 3(c)所示。图 3(d)中,与纯 CaTiO_3 的峰位相比, Nb、Eu、Ce 和 La 掺杂的 CaTiO_3 块体样品的 XRD 衍射峰都向左发生了偏移,表明掺杂元素成功替代了 CaTiO_3 的晶格原子,导致

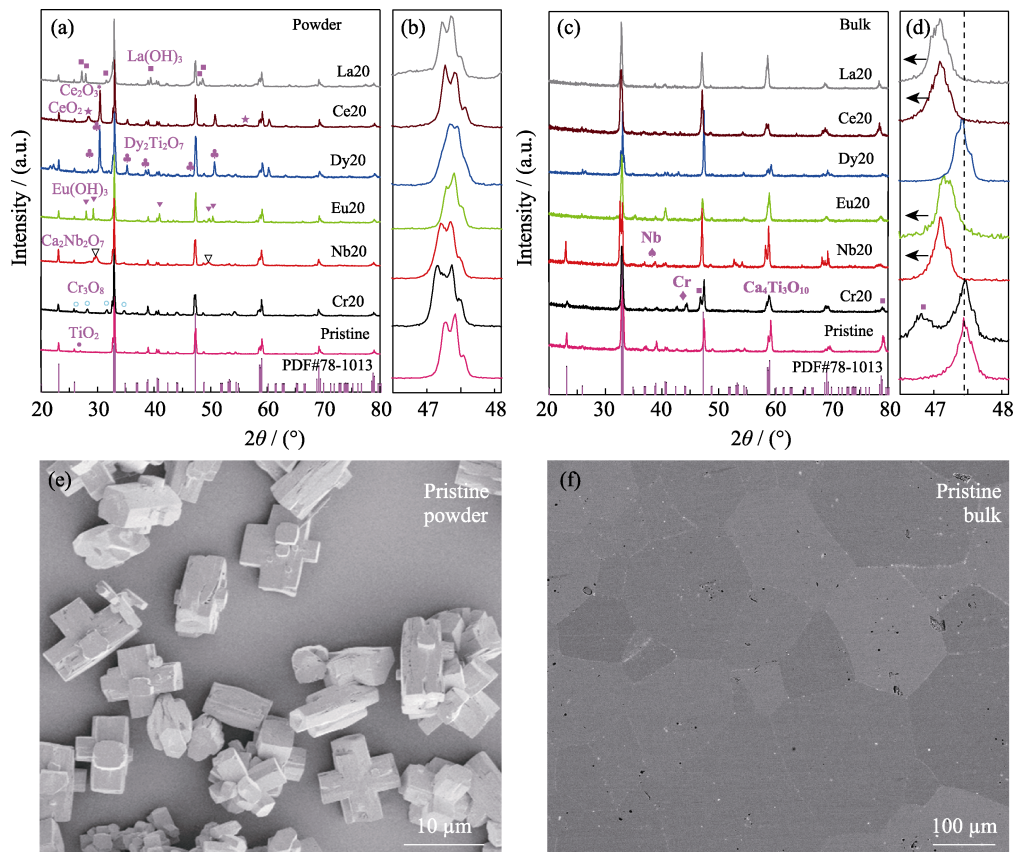


图 3 不同元素掺杂的 CaTiO₃(a, b)粉体与(c, d)块体的 XRD 图谱;

(e)纯 CaTiO₃ 粉体的 SEM 照片与(f)块体的 EPMA 背散图片

Fig. 3 XRD patterns of CaTiO₃ (a, b) powders and (c, d) bulks doped with different elements; (e) SEM image of powder and (f) BES image of bulk for the pristine CaTiO₃ sample

表 1 不同原子的原子半径与离子半径

Table 1 Atomic radii and ionic radii of different atoms

Atom	Atomic radius/pm	Ionic radius/pm
Ca	174	99 (M ²⁺)
Ti	132	68 (M ⁴⁺)
Cr	118	84 (M ³⁺)
Nb	134	70 (M ⁵⁺)
Dy	177.3	90.8 (M ³⁺)
Ce	182.4	103.4 (M ³⁺)
La	187.7	106 (M ³⁺)

晶格膨胀。对比图 3(b, d)可以发现, Cr20 粉体的 XRD 峰位发生了偏移, 而块体的 XRD 峰位却未发生偏移, 表明烧结后的基体晶格中不含 Cr 或者仅含少量的 Cr 元素。基体中 Cr 析出后, ABO₃ 中的 B 位元素含量变少, 即 B 位的 Ti 与 Cr 含量变少, 导致块体的 XRD 衍射峰出现 Ca₄Ti₃O₁₀ 杂相, 如图 S1 所示。Dy20 块体的 XRD 结果并没有出现杂相的衍射峰, 衍射峰位也未发生偏移, 表明 Dy 元素掺杂并未造成明显的晶格膨胀或收缩。

如图 3(e)所示, 本工作中所制备的纯 CaTiO₃ 粉

体晶粒呈三维交叉立方体状, 大小约 10 μm。在水热合成粉体过程中, NaOH 作为碱性物质提供 OH⁻, 并与 Ca²⁺或 Ti⁴⁺结合, 形成氢氧化物。同时, 在高温高压环境下, 形成的氢氧化物在水中的溶解度增大, 溶液中溶质的扩散速度加快, 导致热力学上发生结合反应, 形成三维交叉立方体状晶粒。通过调节溶液的 pH 也可获得不同尺寸和形貌的粉体颗粒。例如, 矩形棱镜、六边形板、薄片状、棒状、立方体和空心立方体等不同形貌的 CaTiO₃ 晶粒^[30]。这是因为溶液的 pH 可以影响溶质的溶解度和晶体在不同晶向的生长速度, 并且可以改变溶液中生长基元的结构, 从而形成不同形貌和大小的晶粒。如图 3(f)所示, 与粉体的晶粒尺寸相比, 块体 CaTiO₃ 晶粒长大至 50~200 μm, 这主要是由在热压过程中晶粒的重新聚集和长大而造成^[31]。

2.2 材料的微观结构及成分分析

由各个样品的 SEM 照片(图 4)可以看出, 掺杂的元素不同, 粉体颗粒的形貌不同。Cr20 粉体中的 Cr₂O₃ 杂质呈长条状; Nb20 粉体中的 Ca₂Nb₂O₇ 杂质呈立方体状; Eu20 粉体中的 Eu(OH)₃ 杂质呈针状;

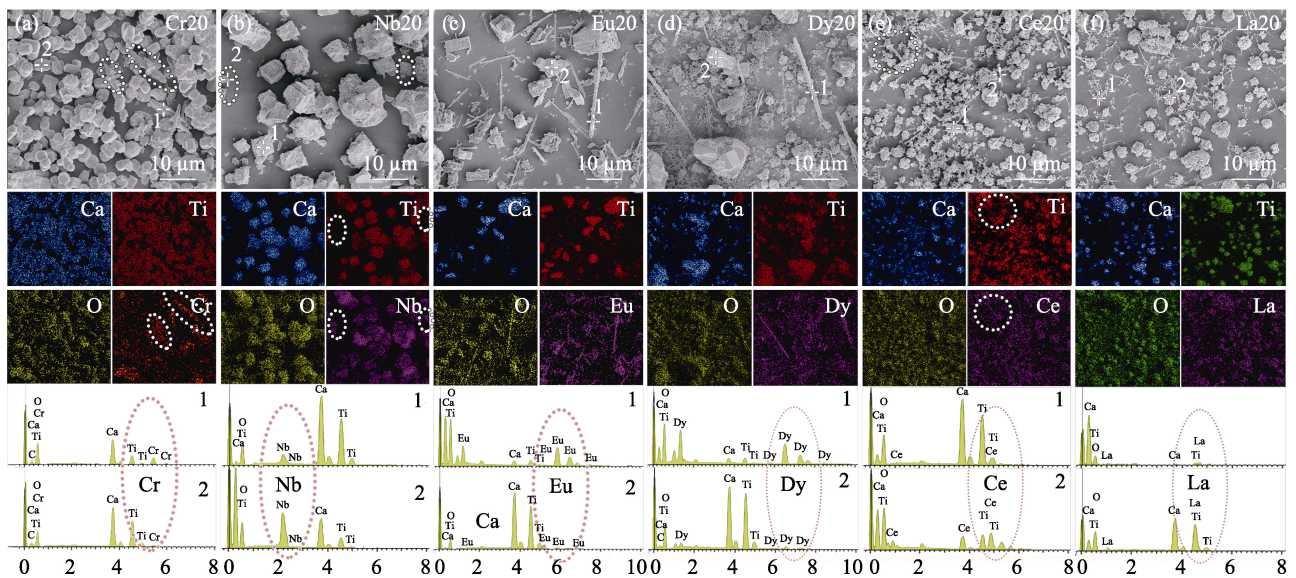


图 4 (a)Cr₂₀、(b)Nb₂₀、(c)Eu₂₀、(d)Dy₂₀、(e)Ce₂₀ 与(f)La₂₀ 粉体的 SEM 照片以及对应的元素分布图与 EDS 能谱图
Fig. 4 SEM images, element mappings, and corresponding EDS spectra of (a) Cr₂₀, (b) Nb₂₀, (c) Eu₂₀, (d) Dy₂₀, (e) Ce₂₀, and (f) La₂₀ powders

Dy₂₀ 粉体中的 Dy₂Ti₂O₇ 杂质呈针状; Ce₂₀ 粉体中的 CeO₂、CeO 杂质呈条状或片状; La₂₀ 粉体中的 La(OH)₃ 杂质呈长条状。这是因为在水热过程中, Cr、Nb、Eu、Dy、Ce 与 La 元素具有不同的化学性质, 可能同时与 Ca²⁺ 和 Ti⁴⁺ 产生相互作用析出, 也可能只与 Ca²⁺ 或 Ti⁴⁺ 产生作用析出, 甚至直接生成氢氧化物或氧化物, 形成杂质相。

将粉体在 1500 °C 高温烧结, 由于 Cr₃O₈、Eu₂O₃(由 Eu(OH)₃ 受热分解生成)、La₂O₃(由 La(OH)₃ 受热分解生成)、Dy₂Ti₂O₇、Ca₂Nb₂O₇ 等杂质的高温稳定性不如 CaTiO₃, 因此更趋向于生成 CaTiO₃ 基块体材料^[22]。根据固相反应法合成原理, 反应物分子在高温下的热运动加快, 更容易与周围的分子相互作用, 从而促进化学反应发生, 并使反应物逐渐形成热稳定性更高的 CaTiO₃ 化合物。图 5 为高温烧结后六种元素掺杂的 CaTiO₃ 块体的电子探针显微分析(EPMA)图。图 5(a)表明, Cr₂₀ 样品中析出的 Cr 相中含有少量的 Ca、Ti 和 O 元素, 这可能是由析出颗粒过小等因素造成。基体中 Cr 的原子分数仅有 1%, 与理论 20% 相差甚远, 这与其 XRD 峰位未发生偏移的结果一致(图 3(d))。图 5(b)表明, 在 Nb₂₀ 块体中析出了微米级的 Nb 相, 而且基体中的 Nb 含量高达 17.4%, 略低于理论掺杂浓度 20%。图 5(c) 为 Eu₂₀ 块体的 EPMA 背散射分析图。其中 Eu 元素在基体中分布不均匀, 其含量约为 13.5%。在 Eu₂₀ 基体中观察到明亮的针状条纹, 成分分析结果表明, 条纹中的氧元素含量较低, 这预示条纹中的氧空位

浓度可能较高, 使 Eu₂₀ 样品整体表现出导电性而非绝缘。图 5(d) 为 Dy₂₀ 块体的 EPMA 分析图。Dy 元素在基体中分布比较均匀。在样品晶界处出现了明亮的区域, 成分分析结果表明, 明亮区域中 Ca 含量明显高于 Ti 含量, 说明 Dy 元素可能取代了 Ti 的位置而生成第二相, 也可能生成了富 Ca 的第二相。在基体中 Ca 含量比 Ti 含量少, 说明 Dy 元素主要取代了 Ca 的位置, 这种第二相富集在晶界处的结构可能有助于降低晶格热导率。

图 5(e, f) 分别为 Ce 和 La 掺杂 CaTiO₃ 的 EPMA 分析图。Ce 和 La 元素在基体中分布比较均匀。与 La 元素掺杂样品不同的是, 变价 Ce 元素分别取代 Ca 位和 Ti 位并形成周期性排列的超晶格结构^[21], 宏观上呈现为贯穿晶粒的条纹, 如图 5(e) 所示。这种超晶格结构显著降低了材料的晶格热导率, 有助于 Ce 掺杂的 CaTiO₃ 获得更高的 ZT。

2.3 材料的热电性能分析

随着温度升高, Nb₂₀、Dy₂₀、Ce₂₀ 与 La₂₀ 样品的电导率(图 6(a))逐渐降低, 塞贝克系数的绝对值(图 6(b))逐渐升高, 这些重掺杂样品表现出类似金属的导电行为。如图 6(a) 所示, Nb₂₀、Dy₂₀、Ce₂₀ 与 La₂₀ 块体的电导率在温度升高的情况下基本随 T^2 的斜率降低, 表明这些样品的散射机制相同。而 Cr₂₀、Eu₂₀ 与纯 CaTiO₃ 的电导率在温度升高的情况下先随 $T^{-1.5}$ 的斜率降低随后转变为随 $T^{-0.5}$ 的斜率降低, 表明其散射机制发生了变化, 这主要与氧空位的迁移率随温度升高而发生变化有关^[21]。

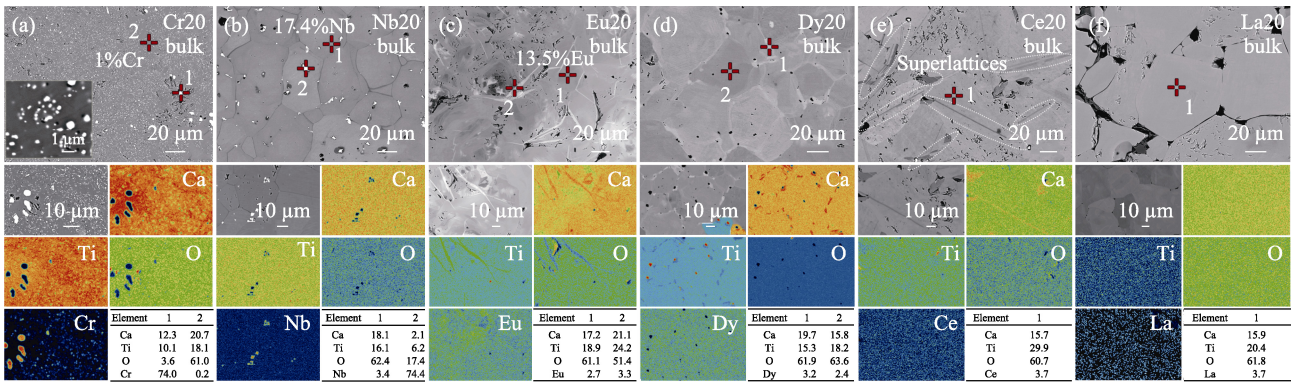


图 5 (a)Cr20、(b)Nb20、(c)Eu20、(d)Dy20、(e)Ce20 与(f)La20 块体的 EPMA 分析图以及对应元素分布图与点分析结果

Fig. 5 EPMA images, element mappings, and corresponding chemical compositions of

(a) Cr20, (b) Nb20, (c) Eu20, (d) Dy20, (e) Ce20, and (f) La20 bulks

Unit in tables: % (in atom)

如图 6(c)所示, 纯 CaTiO₃ 的载流子浓度为 $2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 主要由氧空位提供。由于 CaTiO₃ 的特性与掺杂元素无关, 载流子浓度并不随温度变化而变化, 并且迁移率较低, 通常在 $10 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下。因此, 高的载流子浓度预示着较高的电导率。与纯 CaTiO₃ ($2.9 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) 相比, Cr20 块体的载流子浓度降低至 $4.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 这主要是由于 Cr 相析出降低了基体中的施主原子浓度与氧空位浓度, 从而导致载流子浓度降低^[32]。因此, Cr20 块体的电导率极低, 在 320 K 时仅为 $34 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 6(a)), 功率因子仅为 $1.45 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (图 6(d))。Eu20 块体的载流子浓度为 $2.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 稍低于 CaTiO₃, 这主要是由于 Eu 掺杂后, 在价带顶引入了 Eu4f 轨道, 在一定程度上减小了 CaTiO₃ 的带隙, 但 Eu4f 轨道局域化较高并不会参与能带之间的电荷转移。同时, Eu 取代 Ca 已被证实为同价取代, 并未提供额外电子^[19], 因此其载流子浓度主要由氧空位提供, 导致其电导率不高, 如图 6(c)所示, 在 320 K 时仅为 $144 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 6(a)), 功率因子仅为 $4 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (图 6(d))。

Nb20 块体的载流子浓度高达 $3.1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 如图 6(c)所示。这是因为基体中 Nb 含量高达 17.4%, 施主原子 Nb 与氧空位共同为基体提供了载流子, 使 Nb 掺杂样品呈现出比较高的电导率, 在 320 K 时可达 $2250 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 6(a)), 对应的功率因子达 $10 \text{ } \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (图 6(d))。同理, Dy20、Ce20 与 La20 样品的载流子都由施主原子与氧空位提供, 因此其散射机制基本相同。

图 6(b)为不同元素掺杂样品的塞贝克系数随温度的变化曲线。其中, 插图为塞贝克系数在 300~600 K 范围内的放大图。Nb20、Dy20、Ce20 与 La20 块体的塞贝克系数在低温下 (<600 K) 与温度成正比, 趋

势可用简并费米气体模型来解释:

$$S = \frac{8\pi^{8/3} k_B^2}{3^{5/3} h^2 e} m^* n^{-2/3} T \quad (1)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$); e 为电荷量; n 为载流子浓度 (cm^{-3})。当温度高于 600 K 时, Nb20、Dy20、Ce20 与 La20 样品的塞贝克系数变化斜率接近每 10 倍温度 $-298 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ($-298 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ per temperature decade), 这一趋势可用非简并半导体模型来解释:

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[\ln \left(\frac{N_c(T)}{n_e} \right) + A \right] \quad (2)$$

$$N_c(T) = 2 \times \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3)$$

其中, A 为传输因子; h 为普朗克常数 ($6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)。假设传输因子 A 为常数, 根据公式(2, 3)可得:

$$S = -\frac{3}{2} \cdot \frac{k_B}{e} \cdot \ln 10 \cdot \lg(T/K) + \text{const.} \quad (4)$$

因此, 塞贝克系数 S 以 $-3/2 \cdot \ln 10 \cdot k_B/e \approx$ 每 10 倍温度 $-298 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 的斜率降低^[33]。显然, Cr20、Eu20 与纯 CaTiO₃ 在 600~800 K, 氧空位的迁移增加明显, 随着温度进一步升高 (>800 K), 氧空位发生氧化, 载流子浓度消失, 并不遵循相同的规律。

为进一步研究不同元素掺杂对塞贝克系数的影响规律, 利用单抛物线能带模型绘制了温度为 320 K 时样品的 Pisarenko 曲线, 如图 6(e)所示。掺杂 Nb、Dy、Ce 与 La 元素可以有效提升 CaTiO₃ 的有效质量, 有助于增大塞贝克系数, 使 Ce、La、Dy 与 Nb 元素掺杂 CaTiO₃ 保持较高的功率因子, 如图 6(d)所示。图 6(f)为不同元素掺杂样品的热导率随温度的变化曲线。其中, $\kappa_{\text{total}} = D \cdot C_p \cdot \rho$, D 为热扩散系数 (图 S2(a)), C_p 为根据德拜模型计算的比热容 (图 S2(b)),

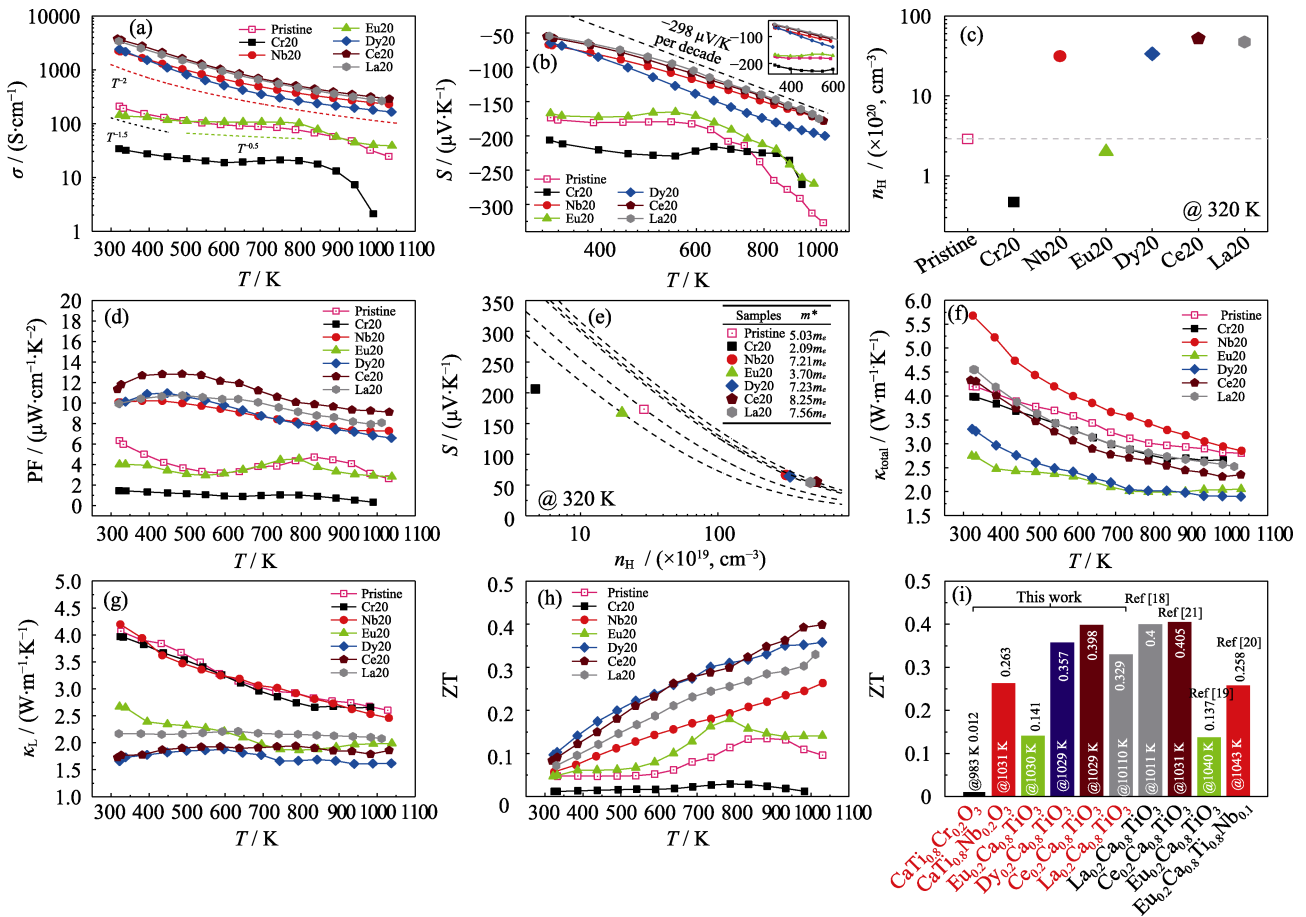


图 6 Cr₂₀、Nb₂₀、Eu₂₀、Dy₂₀、Ce₂₀、La₂₀ 等块体的(a)电导率、(b)塞贝克系数(插图为在 300~600 K 范围内的放大图)、(d)功率因子、(f) 总热导率、(g) 晶格热导率、(h)热电优值随温度的变化曲线; Cr₂₀、Nb₂₀、Eu₂₀、Dy₂₀、Ce₂₀、La₂₀ 等块体在 320 K 的(c)载流子浓度、(e)Pisarenko 曲线及(i)与文献^[18-21]报道的 ZT 性能比较

Fig. 6 Temperature-dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient with inset showing enlarged plots in temperature range of 300–600 K, (d) power factor, (f) total thermal conductivity, (g) lattice thermal conductivity, and (h) ZT of Cr₂₀, Nb₂₀, Eu₂₀, Dy₂₀, Ce₂₀, and La₂₀ bulks, and their (c) carrier concentration at 320 K, (e) Pisarenko curves and (i) ZT compared to literature^[18-21]

ρ 为样品的密度(表 S2)。图 6(g)为不同元素掺杂的样品的晶格热导率 κ_L 随温度的变化曲线。其中 κ_L 通过 κ_{total} 减去电子热导率 κ_e 得到(图 S2(c)), 而 $\kappa_e = L \cdot T$, 其中 L 为洛伦兹常数, 通过 $L = 1.5 \cdot \exp\left(\frac{-|S|}{116}\right)$ 公式计算获得^[34](图 S2(d))。

Cr₂₀、Nb₂₀ 样品分别析出了高热导率的 Cr 相 (300 K 时 $93.90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)与 Nb 相(300 K 时 $53.70 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[35]。尽管析出 Cr 相的尺寸在 500 nm 以下, 对声子有一定的散射作用^[36], 但最终 Cr₂₀ 样品的晶格热导率相比纯 CaTiO₃ 略微降低, 如图 6(g) 所示。对 Nb₂₀ 样品来讲, 尽管基体中原子分数 17.4% 的 Nb 造成点缺陷散射声子, 但仅仅抵消了微米级 Nb 带来的热导率升高, 最终导致晶格热导率在整个测试温度范围内与纯 CaTiO₃ 晶格热导率基本接近。减小微米级 Nb 相析出, 例如略微降低烧结

温度(图 S3 和图 S4), 功率因子会进一步提升, 进而改善热电性能。Eu₂₀ 块体表现出较低的总热导率与晶格热导率(图 6(f, g)), 在 320 K 时总热导率由纯 CaTiO₃ 的 $4.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 降低至 $2.74 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 降低幅度高达 35% 左右, 在 1031 K 降低幅度仍然高达 27% 左右。这主要是由于 Eu 和 Ca 的质量差较大造成了质量场波动与应力场波动增强了声子散射。如能在基体中注入额外的施主原子, 将会提升材料的功率因子, 从而获得更为优异的热电性能。

在 Dy₂₀ 样品中, Dy 原子取代造成了质量场波动与应力场波动, 并且在晶界处富集了第二相, 两者共同作用可有效降低晶格热导率。在 320 K 时总热导率由纯 CaTiO₃ 的 $4.20 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 降低至 $3.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Dy₂₀), 如图 6(f) 所示。对应的晶格热导率由 $4.06 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (纯 CaTiO₃) 降低至 $1.65 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Dy₂₀), 降低幅度高达 52%。在 1030 K 时 Dy₂₀ 的晶格热导率 $1.61 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 比 Ce₂₀ 的

1.85 W·m⁻¹·K⁻¹ 降低了 13%, 比 La20 的 2.07 W·m⁻¹·K⁻¹ 降低了 22%。

图 6(h) 为不同元素掺杂样品的 ZT 随温度的变化曲线。与纯 CaTiO₃ 相比, Nb20、Eu20、Dy20、Ce20 与 La20 块体的 ZT 在整个温度区间内均有明显改善。在 1030 K 左右, ZT 分别为 0.263、0.141、0.357、0.398 和 0.329, 比纯 CaTiO₃ 的 0.096 分别提升了 180%、56%、296%、342%、265%。而 Cr20 的 ZT 在整个温度测试区间内则远远低于纯 CaTiO₃。其中, Dy 元素可同时取代 A 位与 B 位, 导致了超低的晶格热导率, 有望解耦电和热传输性能, 获得更高的 ZT。图 6(i) 为本工作样品的 ZT 与文献的对比数据。Eu20 样品在 1031 K 时的 ZT 超过文献, 表明强还原烧结可提高氧空位浓度从而提升 ZT。同时, 本文中单掺 Nb 的性能也超越了文献中 Eu 和 Nb 双掺杂的性能, 表明 Nb 元素是一种潜在的 CaTiO₃ 有效掺杂元素。减少微米级 Nb 相的析出, 可以进一步降低热导率, 有望获得与 La20 样品相当的热电性能。

3 结论

本研究采用水热法结合热压烧结法分别制备 Cr、Nb、Eu、Dy、Ce 和 La 掺杂的 CaTiO₃ 热电块体材料。其中, Cr20 样品中析出的纳米级 Cr 相 (<500 nm) 略微降低样品的热导率, 而微米级 Nb 相则使 Nb20 样品的总热导率大幅增加。Eu 元素作为同价取代 Ca 位, 导致 Eu20 的功率因子较纯 CaTiO₃ 没有明显提升, 而热导率在 320 K 时为 2.74 W·m⁻¹·K⁻¹, 相比纯样品降低了近 35%, 在 1031 K 时的降幅仍高达 27%。Dy、Ce 与 La 元素在掺杂基体中均匀分布, 既能作为施主原子为基体提供载流子, 又能充当点缺陷有效散射声子而降低晶格热导率, 从而改善 CaTiO₃ 基块体的热电性能。其中, Dy20 的晶格热导率在整个温度测试范围内最低, 在 1030 K 时为 1.61 W·m⁻¹·K⁻¹, 相比纯样、La20、Ce20 样品分别降低了 52%、13%、22%。同时, Dy20 还保持了较高的功率因子 (6.59 μW·cm⁻¹·K⁻² at 1031 K), 并获得了 0.35 的高 ZT。调控 Dy 含量与晶界处富集第二相的含量, 可以分别调控载流子浓度与晶格热导率, 解耦电和热传输性能, 有望刷新目前 CaTiO₃ 基热电材料的 ZT 纪录 (0.405)。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20230288> 查看。

参考文献:

- [1] BRENDAN J K, CHRISTOPHER J H, BRYAN C C. Phase transitions in perovskite at elevated temperatures: a powder neutron diffraction study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1999, **11(6)**: 1479.
- [2] SHI J, GUO L. ABO₃-based photocatalysts for water splitting. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2012, **22(6)**: 592.
- [3] MANAN A, NAWAZ A, AHMAD A S, et al. Preparation and microwave dielectric properties of CaTiO₃ added Mg_{0.95}Ni_{0.05}-Ti_{0.98}Zr_{0.02}O₃ composite ceramics for high frequency applications. *Materials Science-Poland*, **37(4)**: 639.
- [4] OLIVEIRA R, SILVA R, DE MORAIS J, et al. Effects of CaTiO₃ addition on the microwave dielectric properties and antenna properties of BiVO₄ ceramics. *Composites Part B: Engineering*, 2019, **175**: 107122.
- [5] SAHOO S, DASH U, PARASHAR S, et al. Frequency and temperature dependent electrical characteristics of CaTiO₃ nano-ceramic prepared by high-energy ball milling. *Journal of Advanced Ceramics*, 2013, **2**: 291.
- [6] CAI J, CAO A, HUANG J, et al. Understanding oxygen vacancies in disorder-engineered surface and subsurface of CaTiO₃ nanosheets on photocatalytic hydrogen evolution. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **267**: 118378.
- [7] MANJUNATH K, G THIMMANNA C. Studies on synthesis, characterization and applications of nano CaTiO₃ powder. *Current Nanomaterials*, 2016, **1(2)**: 145.
- [8] PASSI M, PAL B. A review on CaTiO₃ photocatalyst: activity enhancement methods and photocatalytic applications. *Powder Technology*, 2021, **388**: 274.
- [9] SINGH B K, HAFEEZ M A, KIM H, et al. Inorganic waste forms for efficient immobilization of radionuclides. *ACS ES&T Engineering*, 2021, **1(8)**: 1149.
- [10] CHEN Y, LIN Z, ZHANG Z, et al. Dielectric and MLCC property of modified (Sr,Ca)TiO₃ based energy storage ceramic. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(9)**: 976.
- [11] ZHOU W M, CHEN Q H, KE M Z, et al. Preparation and properties of CaTiO₃:Pr³⁺/TiO₂-mica fluorescent pearlescent pigments. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29(12)**: 1275.
- [12] TIAN B Z, JIANG X P, CHEN J, et al. Low lattice thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance of SnTe via chemical electroless plating of Ag. *Rare Metals*, 2022, **41(1)**: 86.
- [13] LIU K J, ZHANG Z W, CHEN C, et al. Entropy engineering in CaZn₂Sb₂-YbMg₂Sb₂ Zintl alloys for enhanced thermoelectric performance. *Rare Metals*, 2022, **41(9)**: 2998.
- [14] ZHANG R Z, HU X Y, GUO P, et al. Thermoelectric transport coefficients of n-doped CaTiO₃, SrTiO₃ and BaTiO₃: a theoretical study. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, **407(7)**: 1114.
- [15] NOOR N A, ALAY-E-ABBAS S M, HASSAN M, et al. The under-pressure behaviour of mechanical, electronic and optical properties of calcium titanate and its ground state thermoelectric response. *Philosophical Magazine*, 2017, **97(22)**: 1884.
- [16] ZHOU H Y, LIU X Q, ZHU X L, et al. CaTiO₃ linear dielectric ceramics with greatly enhanced dielectric strength and energy storage density. *Journal of the American Ceramic Society*, 2018, **101(5)**: 1999.
- [17] CAVALCANTE L S, MARQUES V S, SCZANCOSKI J C, et al. Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: a comparative study of processing in different furnaces. *Chemical Engineering Journal*, 2008, **143(1)**: 299.
- [18] LI J, WANG Y, YANG X, et al. Processing bulk insulating CaTiO₃

- into a high-performance thermoelectric material. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131121.
- [19] XIAO X, WIDENMEYER M, MUELLER K, *et al.* A squeeze on the perovskite structure improves the thermoelectric performance of europium calcium titanates. *Materials Today Physics*, 2018, **7**: 96.
- [20] XIAO X, XIE W, WIDENMEYER M, *et al.* Synergistic effects of Eu and Nb dual substitution on improving the thermoelectric performance of the natural perovskite CaTiO_3 . *Materials Today Physics*, 2022, **26**: 100741.
- [21] LI J, WANG Y, JIANG X, *et al.* Emerging homogeneous superlattices in CaTiO_3 bulk thermoelectric materials. *Materials Horizons*, 2023, **10**(2): 454.
- [22] CHI F, QIN Y, ZHOU S, *et al.* Eu^{3+} -site occupation in CaTiO_3 perovskite material at low temperature. *Current Applied Physics*, 2017, **17**(1): 24.
- [23] ITO M, MATSUDA T. Thermoelectric properties of non-doped and Y-doped SrTiO_3 polycrystals synthesized by polymerized complex process and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **477**(1): 473.
- [24] WANG Y, FAN H J. $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ nanoparticles: synthesis, characterization and enhanced thermoelectric response. *Scripta Materialia*, 2011, **65**(3): 190.
- [25] SHANG P P, ZHANG B P, LI J F, *et al.* Effect of sintering temperature on thermoelectric properties of La-doped SrTiO_3 ceramics prepared by Sol-Gel process and spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 2010, **12**(8): 1341.
- [26] KIKUCHI A, OKINAKA N, AKIYAMA T. A large thermoelectric figure of merit of La-doped SrTiO_3 prepared by combustion synthesis with post-spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 2010, **63**(4): 407.
- [27] LI J B, WANG J, LI J F, *et al.* Broadening the temperature range for high thermoelectric performance of bulk polycrystalline strontium titanate by controlling the electronic transport properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(28): 7594.
- [28] WANG J, ZHANG B Y, KANG H J, *et al.* Record high thermoelectric performance in bulk SrTiO_3 via nano-scale modulation doping. *Nano Energy*, 2017, **35**: 387.
- [29] LU Z, ZHANG H, LEI W, *et al.* High-figure-of-merit thermoelectric La-doped A-site-deficient SrTiO_3 ceramics. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(3): 925.
- [30] KIMIJIMA T, KANIE K, NAKAYA M, *et al.* Hydrothermal synthesis of size- and shape-controlled CaTiO_3 fine particles and their photocatalytic activity. *CrystEngComm*, 2014, **16**(25): 5591.
- [31] FU B G, YANG J C, GAO Z K, *et al.* Hot pressing sintering process and sintering mechanism of $\text{W-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. *Rare Metals*, 2021, **40**(7): 1949.
- [32] KIM Y J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G, *et al.* Analysis of nanoprecipitates in a Na-doped PbTe-SrTe thermoelectric material with a high figure of merit. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(26): 21791.
- [33] MOOS R, GNUDI A, HÄRDTL K H. Thermopower of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ceramics. *Journal of Applied Physics*, 1995, **78**(8): 5042.
- [34] KIM H S, GIBBS Z M, TANG Y, *et al.* Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement. *APL Materials*, 2015, **3**(4): 041506.
- [35] SINGARAVELU S, KLOPF J, KRAFFT G, *et al.* Laser nitriding of niobium for application to superconducting radio-frequency accelerator cavities. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2011, **29**(6): 061803.
- [36] COOK B A, KRAMER M J, HARRINGA J L, *et al.* Analysis of nanostructuring in high figure-of-merit $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2009, **19**(8): 1254.

补充材料:

不同元素掺杂对 CaTiO_3 微观结构及热电性能的影响

李建波¹, 田震¹, 蒋全伟¹, 于砺锋¹,
康慧君^{1,2}, 曹志强^{1,2}, 王同敏^{1,2}

(1. 大连理工大学 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, 大连 116024; 2. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315000)

S1 试剂

表 S1 实验试剂一览表
Table S1 Summary of the raw materials used for experiments

Chemical composition	Purity	Production factories
CaCl_2	$\geq 99.99\%$	Aladdin
$\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.99\%$	Aladdin
$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.99\%$	Aladdin
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.99\%$	Aladdin
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\geq 99.99\%$	Aladdin
CrCl_3	$\geq 99.99\%$	Aladdin
NbCl_5	$\geq 99.9\%$	Aladdin
$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$	$\geq 99\%$	Aladdin
NbCl_5	$\geq 99.9\%$	Aladdin
NaOH	$\geq 99\%$	Aladdin
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	$\geq 95\%$	Aladdin

S2 材料表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, PANalytical, 荷兰)对粉体和块体材料进行物相分析, 选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, 波长为 0.15406 nm , 扫描角度为 $20^\circ \sim 80^\circ$ 。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, NOVA NanoSEM 450, 美国), 在二次电子模式下观察粉体的微观形貌和晶粒大小, 加速电压为 15 kV 。利用电子探针分析仪

(EPMA, JXA-8530F Plus, JEOL, 日本)在背散射模式下观察样品的微观形貌, 使用配备的波谱仪(WDS)分析样品的元素分布。采用 Seebeck 系数/电阻率测量仪(LSR-3, Linseis, 德国)同时测量 Seebeck 系数和电阻率。采用霍尔测试系统(同济大学)测试样品的室温载流子浓度 n_{H} 和迁移率 μ_{H} ; 采用激光热导仪(LFA457 MicroFlash, Netzsch, 德国)测量样品的热扩散系数 D , 通过密度天平(ME204E)以阿基米德法测量样品的密度 ρ , 采用德拜模型计算热容 C_p , 运用公式 $\kappa = DC_p\rho$ 计算样品的热导率。

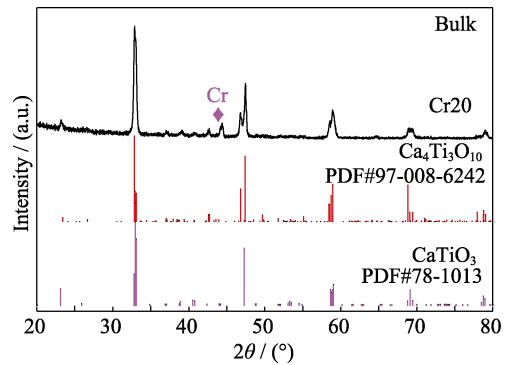


图 S1 $\text{CaTi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ 的 XRD 图谱

Fig. S1 XRD pattern of the $\text{CaTi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$ bulk

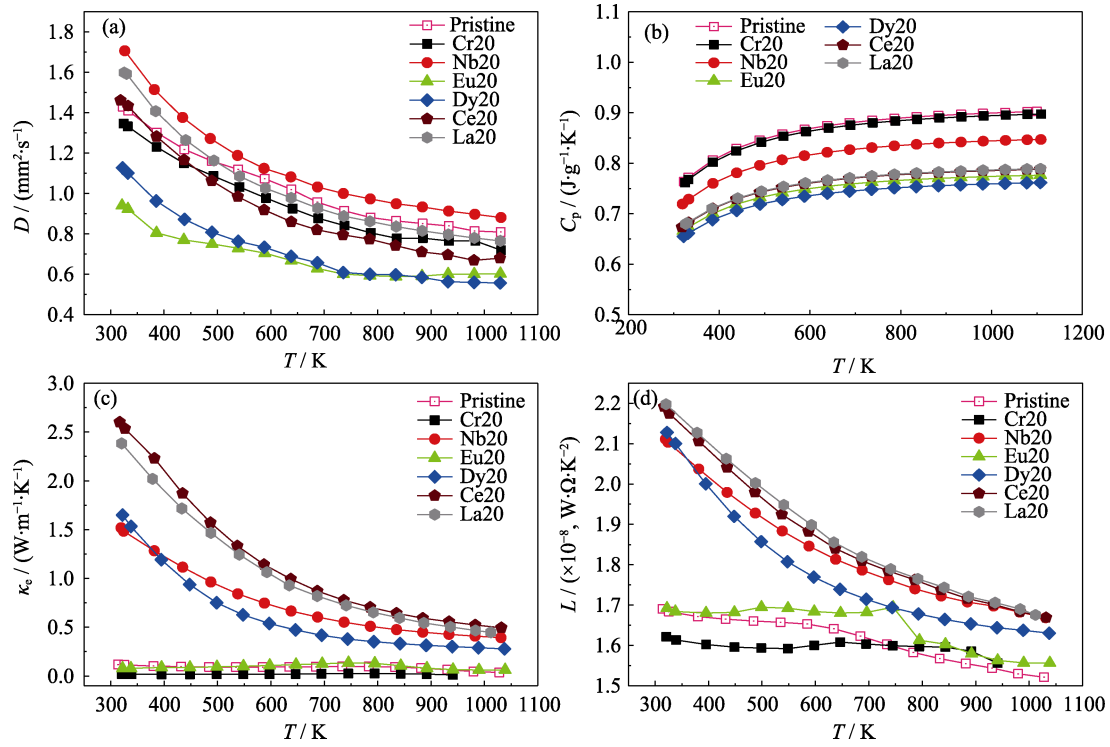


图 S2 纯 CaTiO_3 、Cr20、Nb20、Eu20、Dy20、Ce20 与 La20 样品的(a)扩散系数、(b)比热容、(c) 电子热导率和(d) 洛伦兹常数随温度的变化曲线

Fig. S2 Temperature-dependent (a) thermal diffusion, (b) specific heat, (c) electrical thermal conductivity, and (d) Lorenz constant for pristine for Pristine CaTiO_3 , Cr20, Nb20, Eu20, Dy20, Ce20, and La20 samples

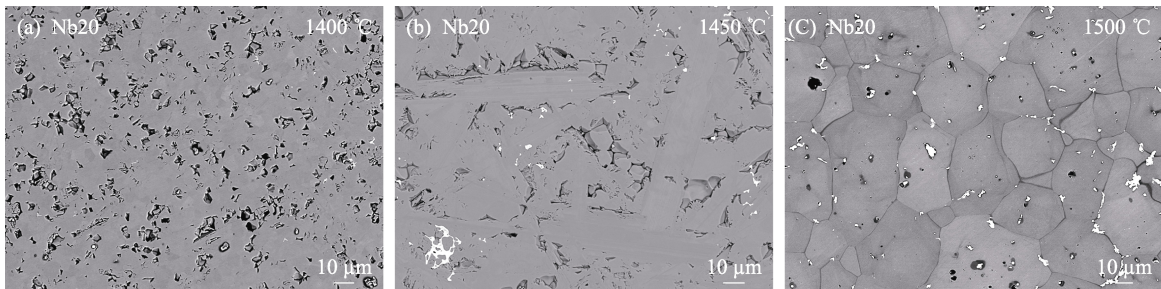


图 S3 $\text{CaTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (Nb20) 经过(a)1400、(b)1450、(c)1500 °C 温度烧结后块体的 EPMA 背散射图

Fig. S3 EPMA backscattering images of the $\text{CaTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (Nb20) bulk sintered at (a) 1400, (b) 1450, and (c) 1500 °C, respectively

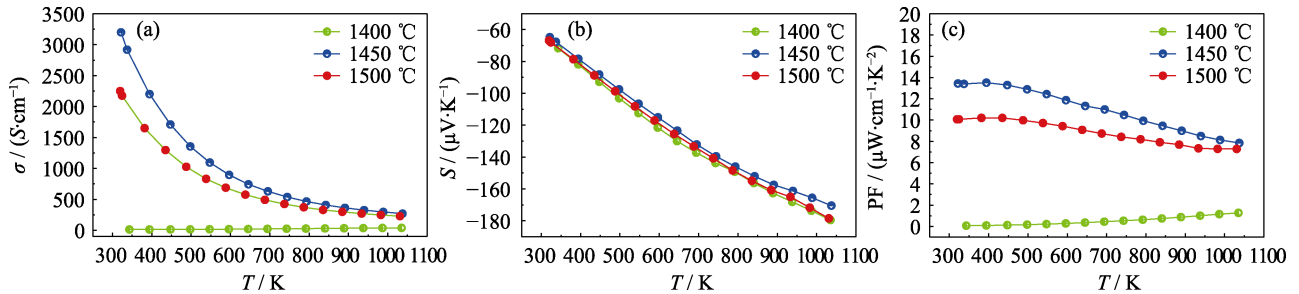


图 S4 经过 1400、1450、1500 °C 温度烧结后块体的(a)电导率、(b)塞贝克系数、(c)功率因子随温度的变化曲线

Fig. S4 Temperature-dependence of the (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor of $\text{CaTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$ (Nb20) sintered at (a) 1400, (b) 1450, and (c) 1500 °C, respectively

表 S2 所有块体的化学成分、简称、测量密度、理论密度以及致密度
Table S2 Nominal chemical compositions, sample codes, measured densities, theoretical densities, and relative densities of the prepared bulk samples

Nominal chemical composition	Composition sample code	Measured density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Theoretical density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Relative density/%
CaTiO_3	Pristine	3.85	4.04	95.2
$\text{CaTi}_{0.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_3$	Cr20	3.89	4.06	95.8
$\text{CaTi}_{0.8}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_3$	Nb20	4.07	4.30	94.6
$\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$	Eu20	4.39	4.70	93.4
$\text{Dy}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$	Dy20	4.48	4.76	94.1
$\text{Ce}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$	Ce20	4.40	4.63	95.0
$\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{TiO}_3$	La20	4.19	4.62	90.7