

Ca²⁺ 掺杂对 CdO 多晶热电性能的影响

刘冉 高琳洁 李龙江 翟胜军 王江龙 傅广生 王淑芳

High temperature thermoelectric performance of Ca²⁺ doped CdO ceramics

Liu Ran Gao Lin-Jie Li Long-Jiang Zhai Sheng-Jun Wang Jiang-Long Fu Guang-Sheng Wang Shu-Fang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 218101 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.218101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.218101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I21>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Lu³⁺ 掺杂对 CdO 陶瓷电、热输运性能的影响](#)

[Effect of Lu³⁺-doping on high-temperature electric and thermal transport properties of CdO](#)

物理学报.2014, 63(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.178102>

高温氢退火还原 V₂O₅ 制备二氧化钒薄膜及其性能的研究

[Properties in vanadium dioxide thin film synthesized from V₂O₅ annealed in H₂/Ar ambience](#)

物理学报.2013, 62(22): 227201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.227201>

金属 Pt 薄膜上二氧化钒的制备及其电致相变性能研究

[Growth of vanadium dioxide thin films on Pt metal film and the electrically-driven metal--insulator transition characteristics of them](#)

物理学报.2013, 62(21): 217201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.217201>

下电极对 ZnO 薄膜电阻开关特性的影响

[Effects of bottom electrode on resistive switching characteristics of ZnO films](#)

物理学报.2013, 62(7): 077202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.077202>

二氧化钒薄膜低温制备及其太赫兹调制特性研究

[VO₂ low temperature deposition and terahertz transmission modulation](#)

物理学报.2013, 62(1): 017202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.017202>

Ca²⁺ 掺杂对 CdO 多晶热电性能的影响^{*}

刘冉 高琳洁[†] 李龙江 翟胜军 王江龙 傅广生 王淑芳[‡]

(河北省光电信息材料重点实验室, 河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

(2015 年 5 月 17 日收到; 2015 年 7 月 17 日收到修改稿)

以 CaCO₃ 作为 Ca²⁺ 源, 利用传统固相烧结法制备了 Cd_{1-x}Ca_xO ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶块体样品并研究了 Ca²⁺ 掺杂对 CdO 高温热电性能的影响. CaCO₃ 的掺入会导致 CdO 多晶载流子浓度降低, 使 Cd_{1-x}Ca_xO 的电阻率 ρ 和塞贝克系数的绝对值 $|S|$ 增大、电子热导率 κ_e 减小. 同时, 在 CdO 中掺入 CaCO₃ 会引入点缺陷和气孔并可抑制 CdO 晶粒长大、晶界增多, 从而增加了对声子的散射, 使样品的声子热导率 κ_p 减小. 由于总热导率的大幅降低, Cd_{0.99}Ca_{0.01}O 多晶样品在 1000 K 时的热电优值 ZT 可达 0.42, 比本征 CdO 提高了约 27%, 为迄今 n 型氧化物热电材料报道的最好结果之一.

关键词: 热电, CdO 多晶, 热导率, ZT

PACS: 81.05.Je, 72.80.Ga, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.64.218101

1 引言

热电材料是一种可以实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料, 在废热发电和无氟立昂热电制冷领域具有重要的应用前景. 热电材料的性能常采用无量纲热电优值 ZT 来衡量, 定义式为 $ZT = (S^2/\rho\kappa)T$, 其中 S 是材料的塞贝克系数, ρ 是材料的电阻率, κ 是材料的热导率 (主要包括载流子热导率 κ_e 和声子热导率 κ_p), T 是绝对温度, 电学参量 S^2/ρ 称为功率因子. 可见, 优良的热电材料应具有较大的功率因子和较小的热导率.

长期以来, 热电材料的研究主要集中在由重金属元素组成的化合物半导体和合金材料上, 如商用的传统热电材料 Bi₂Te₃, PbTe, 具有声子玻璃-电子晶体结构的填充方钴矿、笼式化合物材料, Half-Heusler 合金, β -Zn₄Sb₃ 合金等^[1-4]. 近年来, 有关氧化物热电材料的研究日益增多, 如层状钴基氧化物热电材料、钙钛矿结构的钛酸锶和锰氧化合

物热电材料、透明导电基氧化物热电材料和铋铜碲基氧化物热电材料等^[5-14]. 氧化物热电材料之所以备受关注一是因为氧化物热电材料在空气中具有相对优良的化学稳定性和热稳定性, 更适于中、高温区的热电应用. 二是因为氧化物热电材料可能会表现出特殊的电热输运特性, 由此会产生一些新现象或新机理.

立方结构的 CdO 是一种常见的迁移率较高的透明导电氧化物, 具有优良的光电特性, 已被广泛地应用于光电器件中. 近期的研究表明 CdO 同样表现出较好的热电性能, 在 1000 K 时非掺杂的 n 型 CdO 多晶块体的 ZT 值约为 0.3, 可以和目前报道的透明导电氧化物基 n 型热电材料 ZnO 和 In₂O₃ 相比拟^[15-17]. 尽管如此, 因 CdO 的热导率偏高, 其 ZT 值仍远不及相应温区的 n 型合金热电材料. 因此, 如何通过降低热导率来进一步提高 CdO 的热电性能是这种材料在中、高温热电器件中应用的关键. 本文报道了通过掺入 CaCO₃ 来大幅降低 CdO 多晶热导率, 优化其热电性能. 实验结果显示最佳

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 51372064) 和河北省杰出青年科学基金 (批准号: 2013201249) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: LinjieGao@hotmail.com

[‡] 通信作者. E-mail: sfwang@hbu.edu.cn

掺杂样品 $\text{Cd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ 的 ZT 值在 1000 K 时达到了 0.42, 比非掺杂 CdO 多晶提高了 27%, 为迄今 n 型氧化物热电材料报道的最好结果之一 [18–20].

2 实 验

$\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶块体样品由传统的固相反应烧结法制备而成. 将 CdO (阿法埃莎化学有限公司, 98.9%) 和 CaCO_3 (天津市北联精细化学品开发有限公司, 99%) 粉末作为初始反应物, 按原子摩尔比称量配料, 在行星式球磨机中以酒精为媒介湿磨 12 h; 将上述混合粉末取出后置于烘箱中烘干, 在 6 MPa 的压力下压制成直径为 12 mm 的圆片; 将圆片样品置于马弗炉中在空气氛围下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C , 在 900°C 高温下烧结 20 h, 然后以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢降温至 200°C , 最后自然降至室温, 得到不同 Ca 掺杂浓度的 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 多晶块体样品.

$\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 样品的晶体结构由 X 射线衍射仪 (XRD, D8Advance, 布鲁克, 德国) 测量分析, 形貌由 S-4800 扫描电子显微镜 (SEM, 日立, 日本) 表征. 样品的室温载流子浓度 n 采用范德堡法在 ET-9000 电输运系统 (东方晨景, 中国) 上测得. 样品的塞贝克系数和电阻率使用 LSR-800 型热电测量系统 (林赛斯, 德国) 同时测得. 热导率由公式 $\kappa = C_p D d$ 计算得出, 其中 D 是材料的热扩散系数, 由 LFA-1000 型激光热导仪 (林赛斯, 德国) 在真空条件下测得, C_p 是比热容, 由 DSC200F3 型差式扫描量热仪 (耐驰, 德国) 测得, d 是样品密度, 由阿基米德法排水法测得.

3 结果与讨论

图 1 为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶块体样品的 XRD 图谱. 谱线中所有的衍射峰均可以标定为立方相的 CdO, 对应的空间群为 $Fm\bar{3}m(225)$, 这表明掺入的 Ca 替代了 Cd 位而没有形成其他杂质相. 插图显示 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 晶格常数随 Ca 掺杂浓度的增加而增大, 这是由于掺杂离子 Ca^{2+} 的半径 ($0.99 \text{ \AA}$) 大于母体 CdO 中 Cd^{2+} 的半径 ($0.97 \text{ \AA}$) 所致.

图 2 是上述四个样品断面的 SEM 图片. 非掺杂的 CdO 晶粒排列致密, 尺寸约为 $5\text{--}10 \mu\text{m}$.

CaCO_3 掺入会导致 CdO 晶粒尺寸减小, 气孔增多, 而且此现象随着 CaCO_3 掺杂量的增大愈加明显, 在 $\text{Cd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$ 样品中出现了粒径约 $1 \mu\text{m}$ 的细小晶粒, 气孔数量也较其他样品多. 在 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 样品烧结过程中, 掺杂物 CaCO_3 极易分解为 CaO 和 CO_2 , CO_2 气体从样品中释放的时候会产生气孔. 这些气孔一般分布在 CdO 晶界周围, 可以阻止晶界的移动, 从而抑制了 CdO 晶粒的长大. 此外, CaCO_3 或分解后的 CaO 在烧结过程中也会阻止 CdO 晶粒晶界的移动、抑制晶粒的长大, 类似的现象可以在很多氧化物多晶块材或薄膜制备过程中观测到的 [21–23].

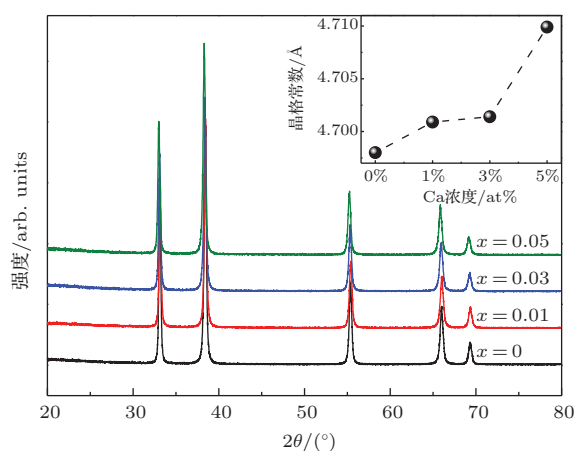
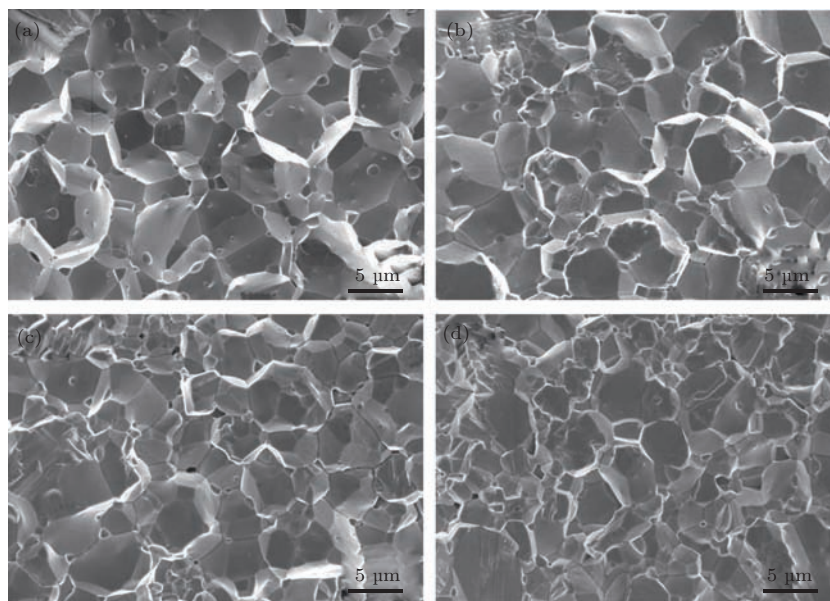


图 1 (网刊彩色) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶样品的 X 射线衍射图 (插图为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 晶格常数随 Ca 含量的变化)

Fig. 1. (color online) XRD patterns of $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) polycrystals. The inset shows the variation of lattice parameter with Ca concentration.

表 1 列出了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶样品的密度和室温载流子浓度. 随着 Ca 掺杂浓度的增加, 样品的密度减小, 从非掺杂 CdO 样品的 $8.16 \text{ g}/\text{cm}^3$ 降低至 $\text{Cd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$ 样品的 $7.59 \text{ g}/\text{cm}^3$. 同时, 样品的载流子浓度也随着 Ca 掺杂浓度的增大呈现出下降趋势. 研究表明 CdO 中氧空位的形成能要远低于镭间隙, 因此 CdO 中的载流子主要来源于氧空位形成的浅能级施主杂质 [24]. 非掺杂的 CdO 的带隙约为 2.2 eV , 而 CaO 的带隙约为 6.8 eV [25]. 由于 CaO 的导带边位置要高于 CdO, 掺杂后 CdO 导带边上移, 施主能级变深, 不容易电离, 因此 CdO 载流子浓度会随着 Ca 掺杂量的增加而降低 [26,27].

图2 (网刊彩色) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 样品横断面 SEM 图片Fig. 2. (color online) The fractured cross-section SEM images of $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) samples.表1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶样品的密度 d 和载流子浓度 n Table 1. Density d and carrier concentration n of $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) samples.

样品	CdO	$\text{Cd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$	$\text{Cd}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}$	$\text{Cd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$
$d/(\text{g}/\text{cm}^3)$	8.16	8.11	8.02	7.59
n/cm^{-3}	3.8×10^{19}	3.4×10^{19}	2.4×10^{19}	9.2×10^{18}

图3(a) 为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 多晶样品的电阻率随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 所有样品的电阻率随温度的升高而增大, 表现出典型的简并半导体特征. 随着 Ca 掺杂浓度的增加, 样品的电阻率也呈现出增大的趋势. 一方面, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 的载流子浓度随 Ca 掺杂量的增加而减小, 导致电阻率增大; 另一方面, 随着 Ca 掺杂浓度的增加, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 中的气孔和晶界增多 (见图2), 导致载流子的散射增强, 电阻率增大.

图3(b) 是 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 多晶塞贝克系数 S 随温度变化的曲线. 测得的塞贝克系数 S 均为负值, 表明样品为 n 型导电. 随着 Ca 掺杂浓度的增加, 塞贝克系数的绝对值呈现出上升趋势. 对于 n 型简并半导体, 其塞贝克系数可由下述公式表示:

$$|S| = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} m^* T,$$

式中 k_B 为玻尔兹曼常数, h 为普朗克常量, m^* 为载流子有效质量. 可见, 样品随 Ca 掺杂浓度增大的原因是由于载流子浓度降低所致, 这与表1中给出的

载流子浓度随 Ca 掺杂量的变化规律相一致.

根据测得的电阻率和塞贝克系数, 我们计算了四个样品的功率因子 S^2/ρ , 其随温度变化的曲线如图3(c) 所示. 少量的 Ca 掺杂对样品功率因子的影响很小, $\text{Cd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ 在 1000 K 时的功率因子为 $1.19 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 与本征 CdO 样品 ($1.21 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) 非常接近. 随着 Ca 掺杂浓度的增大, $|S|$ 的增加无法补偿电阻率增大带来的负面影响, 样品的功率因子呈现出下降趋势, $\text{Cd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$ 在 1000 K 时的 S^2/ρ 仅为 $0.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$.

图4给出了四种样品的总热导率 κ 、电子热导率 κ_e 和声子热导率 κ_p 随温度变化的关系. 从图4(a) 中可以看出, 在测试温区内, 所有样品的总热导率随温度的升高而降低, 表明其热输运由 Umklapp 散射主导, 掺杂后样品的热导率明显降低. 为了研究 Ca 掺杂对 CdO 热输运性能的影响, 我们绘制了不同 Ca 掺杂样品的电子热导率和声子热导率随温度变化的曲线, 如图4(b) 和 (c) 所示.

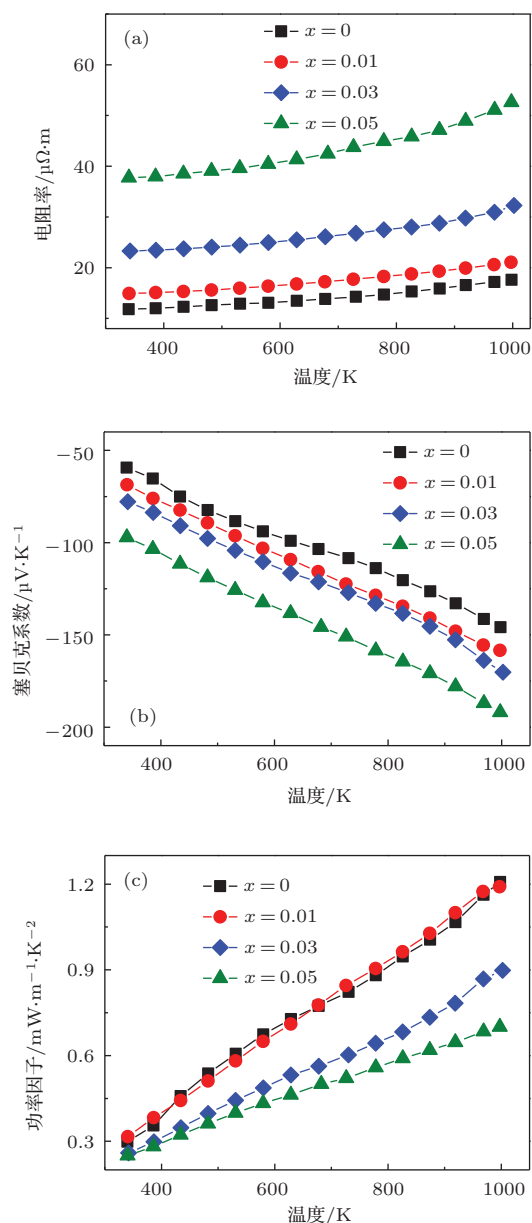


图3 (网刊彩色) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 的电阻率、塞贝克系数、功率因子与温度的关系曲线 (a) 电阻率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子

Fig. 3. (color online) The temperature dependence of resistivity, Seebeck coefficients and power factor of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$): (a) Resistivity; (b) Seebeck coefficients; (c) power factor.

其中电子热导率由Wiedemann-Franz公式 $\kappa_e = L_0 T / \rho$ (L_0 为洛伦兹常数, ρ 为电阻率, T 为绝对温度) 计算所得, 声子热导率由总热导率减去电子热导率所得, 即 $\kappa_p = \kappa - \kappa_e$. 随着Ca掺杂浓度的增加, 样品的电阻率升高, 因此电子热导率降低(参见图4(b)). 样品的声子热导率也随着Ca掺杂量的增大而减小, 如图4(c)所示. 一方面, 随着Ca掺杂量的增加, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 中的气孔和晶界增

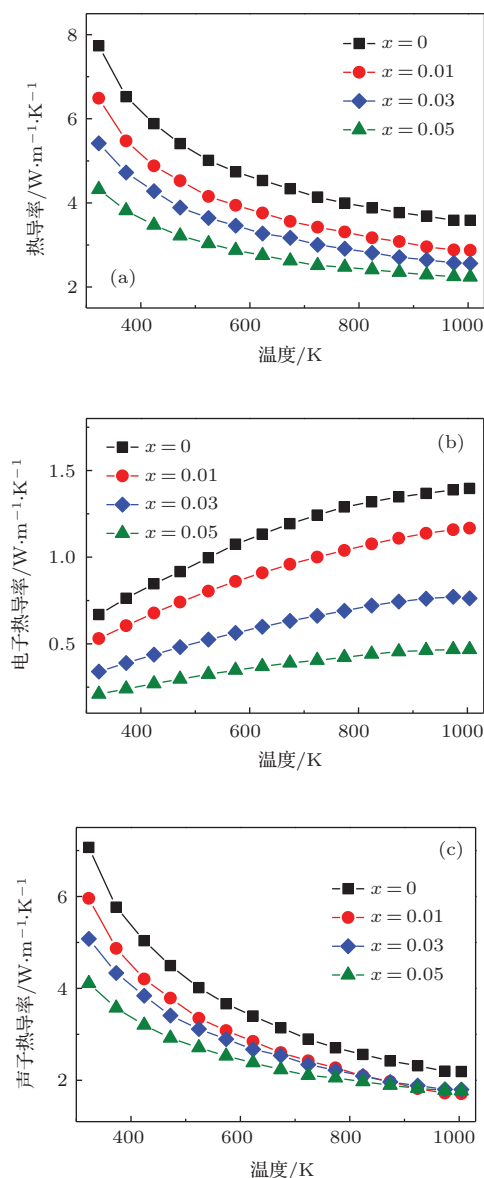


图4 (网刊彩色) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 的总热导率、电子热导率、声子热导率与温度关系曲线 (a) 总热导率; (b) 电子热导率; (c) 声子热导率

Fig. 4. (color online) The temperature dependence of thermal conductivity, electron thermal conductivity and phonon thermal conductivity of $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$): (a) Thermal conductivity; (b) electron thermal conductivity; (c) phonon thermal conductivity.

多, 增强了对长波长声子的散射, 使声子热导率降低^[28,29]; 另一方面, Ca与Cd原子质量和大小均有差异, 因此Ca的掺入使CdO局部发生晶格畸变, 导致点缺陷的形成, 这些点缺陷可作为散射中心有效地散射短波长声子, 从而抑制CdO的声子热输运^[30,31]. 可见, CaCO_3 掺杂可以同时降低CdO的电子热导率 κ_e 和声子热导率 κ_p , 使总热导率 κ 明显减小. 如1000 K时, CdO多晶的总热导率从

本征的 $3.6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 下降到了 $\text{Cd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$ 的 $2.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

图5为 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 多晶样品的 ZT 值随温度变化的曲线. 由图中可以看出, 随着温度的升高, 所有样品的 ZT 值均呈增加趋势. 在最佳掺杂浓度 1% 时, 样品的 ZT 值在 1000 K 时可以达到 0.42, 比非掺杂的 CdO 提高约 27%, 为迄今 n 型氧化物热电材料报道的最好结果之一 [18–20].

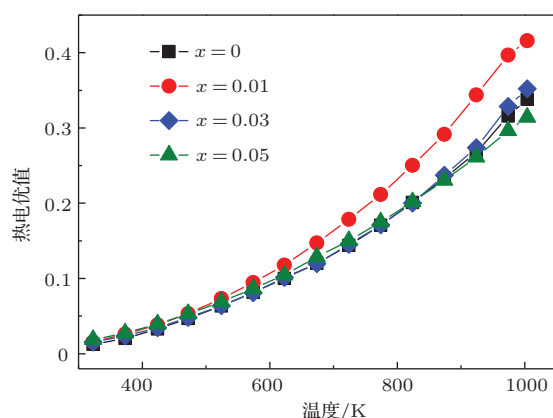


图5 (网刊彩色) $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) 多晶样品的 ZT 与温度的关系曲线

Fig. 5. (color online) The temperature dependence of ZT values of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$) samples.

4 结 论

本文采用传统固相反应烧结法, 利用 CaCO_3 作为 Ca^{2+} 源, 制备了 $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 多晶块体样品并研究了 Ca^{2+} 对 CdO 高温热电性能的影响. 实验发现, 在 CdO 中掺入 CaCO_3 会显著影响 CdO 的微观结构和载流子浓度, 从而进一步影响其电、热输运性能. 随着 CaCO_3 掺杂浓度的增加, $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ 多晶样品的晶粒粒度减小 (即晶界增多)、气孔增多, 增强了对长波长声子的散射, 使声子热导率降低. 同时, 由于 Ca, Cd 原子质量和半径的差异, 掺入 Ca 会在 CdO 中引入点缺陷, 散射短波长声子, 进一步降低了声子热导率. 另一方面, 掺入 CaCO_3 也会使 CdO 的电子载流子浓度降低, 从而导致样品电阻率和塞贝克系数绝对值同时增大、电子热导率降低. 对于低掺杂浓度的样品 ($x=0.01$), 由于 CaCO_3 的掺入可以明显降低热导率而对功率因子影响不大, 因此其热电性能得以显著提高. 如 1000 K 时 $\text{Cd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ 的 ZT 值可达 0.42, 为迄今 n 型氧化物热电材料报道的最好结果之一.

参考文献

- [1] Zhang X, Ma X Y, Zhang F P, Wu P X, Lu Q M, Liu Y Q, Zhang J X 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 047201 (in Chinese) [张忻, 马旭颐, 张飞鹏, 武鹏旭, 路清梅, 刘燕琴, 张久兴 2012 物理学报 **61** 047201]
- [2] Heremans P J, Jovovic V, Toberer S E, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder J G 2008 *Science* **321** 554
- [3] He Y, Day T, Zhang T S, Liu H L, Shi X, Chen L D, Snyder J G 2014 *Adv. Mater.* **26** 3974
- [4] Zhang H, Luo J, Zhu H T, Liu Q L, Liang J K, Rao G H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 086101 (in Chinese) [张贺, 骆军, 朱航天, 刘泉林, 梁敬魁, 饶光辉 2012 物理学报 **61** 086101]
- [5] Ohta H, Kim S, Komune Y, Mizoguchi T, Nomura K, Ohta S, Momura T, Ikumura Y, Hirano M, Hosono H, Koumoto K 2007 *Nat. Mater.* **6** 129
- [6] Lan J L, Liu Y C, Zhan B, Lin Y H, Zhang B P, Yuan X, Zhang W Q, Xu W, Nan C W 2013 *Adv. Mater.* **25** 5086
- [7] Zhu X B, Shi D Q, Dou S X, Sun Y P, Li Q, Wang L, Li W X, Yeoh W K, Zheng R K, Chen Z X, Kong C X 2010 *Acta Mater.* **58** 4281
- [8] Wang H C, Wang C L, Su W B, Liu J, Sun Y, Peng H, Zhang J L, Zhao M L, Li J C, Yin N, Mei L M 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 087203 (in Chinese) [王洪超, 王春雷, 苏文斌, 刘剑, 孙毅, 彭华, 张家良, 赵明磊, 李吉超, 尹娜, 梅良模 2011 物理学报 **60** 087203]
- [9] Wu Z H, Xie H Q, Zhai Y B, Gan L H, Liu J 2015 *Chin. Phys. B* **24** 034402
- [10] Ohtaki M, Araki K, Yamamoto K 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 1234
- [11] B'erardan D, Guilmeau E, Maignan A, Raveau B 2008 *Solid State Commun.* **146** 97
- [12] Liu Y, Lin Y H, Lan J L, Xu W, Zhang B P, Nan C W, Zhu H M 2010 *J. Am. Ceram. Soc.* **93** 2938
- [13] Lubeck C R, Han T Y-J, Gash A E, Satcher J H, Jr, Doyle F M 2006 *Adv. Mater.* **18** 781
- [14] Yu H J, Jeong M, Lim Y S, Seo W-S, Kwon O-J, Park C-H, Hwang H-J 2014 *RSC Adv.* **4** 43811
- [15] Wang S F, Liu F Q, Lü Q, Dai S Y, Wang J L, Yu W, Fu G S 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1763
- [16] Wang S F, Lü Q, Li L J, Fu G S, Liu F Q, Dai S Y, Yu W, Wang J L 2013 *Scripta Mater.* **69** 533
- [17] Li L J, Liang S, Li S M, Wang J L, Wang S F, Dong G Y, Fu G S 2014 *Nanotechnology* **25** 425402
- [18] Ohta S, Nomura T 2005 *Appl. Phys. Lett.* **87** 092108
- [19] Bocher L, Aguirre M H, Logvinovich D, Shkabko A, Robert R, Trottman M, Weidenkaff A 2008 *Inorg. Chem.* **47** 8077
- [20] Lan J-L, Liu Y, Lin Y-H, Nan C-W, Cai Q, Yang X 2015 *Sci. Rep.* **5** 7783
- [21] Lin C-J, Wei W-C J 2008 *Mater. Chem. Phys.* **111** 82
- [22] Park K, Seong J K, Kim G H 2009 *J. Alloys Compd.* **473** 423

- [23] Liu H, Fang L, Wu F, Tian D X, Li W J, Lu Y, Kong C Y, Hang S F 2014 *Surf. Rev. Lett.* **21** 1450033
- [24] Burbano M, Scanlon D O, Watson G W 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 15065
- [25] Pelatt B D, Ravichandran R, Wager J F, Keszler D A 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 16852
- [26] Francis C A, Detert D M, Chen G, Dubon O D, Yu K M, Walukiewicz W 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 022110
- [27] Guibin C, Yu K M, Reichertz L A, Walukiewicz W 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 041902
- [28] Mun H, Choi S-M, Lee K H, Kim S W *ChemSusChem*. Published online: 17 MAR 2015, DOI: 10. 1002/cssc. 201403485
- [29] Zhou X, Wang G, Zhang L, Chi H, Su X, Sakamoto J, Uher C 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 2958
- [30] He Q Y, Hu S J, Tang X G, Lan Y C, Yang J, Wang X W, Ren Z F, Hao Q, Che G 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 042108
- [31] Wan C L, Pan W, Xu Q, Qin Y X, Wang J D, Qu Z X, Fang M H 2006 *Phys. Rev. B* **74** 144109

High temperature thermoelectric performance of Ca^{2+} doped CdO ceramics*

Liu Ran Gao Lin-Jie[†] Li Long-Jiang Zhai Sheng-Jun Wang Jiang-Long
Fu Guang-Sheng Wang Shu-Fang[‡]

(Hebei Key Laboratory of Optoelectronic Information Materials, the College of Physical Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China)

(Received 17 May 2015; revised manuscript received 17 July 2015)

Abstract

Oxide thermoelectric materials have been considered to be potential candidates in high-temperature thermoelectric power generation, however, their high thermal conductivity renders them inferior to the conventional thermoelectric materials and limit their practical application. In this paper, we successfully reduce the thermal conductivity of CdO polycrystals through Ca^{2+} doping, and the improvement in ZT is also obtained due to the low thermal conductivity. $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.01, 0.03, 0.08$) polycrystals are synthesized by adding CaCO_3 into CdO via conventional solid-state reaction method and their high-temperature thermoelectric properties are studied. XRD results reveal that all samples are composed of CdO polycrystals, and the lattice parameters increase with Ca^{2+} content due to the larger radius of Ca^{2+} as compared with that of Cd^{2+} . Addition of CaCO_3 can induce the formation of point defects as well as pores in the CdO polycrystals, thus inhibits the grain growth of CdO and induces the increase of grain boundaries. The main electron carriers in CdO are reported to be shallow level donor impurities formed by oxygen vacancies; as the Ca^{2+} concentration in $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}$ increases, the conduction band minimum of the samples shifts upward and the level of donor impurity becomes deeper, finally resulting in the decrease of electron carrier concentration. Meanwhile, the reduced carrier concentration in the doped samples leads to the increase of both the electrical resistivity ρ and the absolute Seebeck coefficient $|S|$, while the electrical thermal conductivity κ_e will decrease with increasing Ca content. Investigations on the thermal properties of the obtained samples demonstrate that the introduction of Ca^{2+} is effective to suppress the thermal conductivity. The increment of pores and grain boundaries in the doped samples will enhance the long-wavelength phonon scattering, resulting in the decrease of phonon thermal conductivity κ_p . Furthermore, the point defects, which come from the mass and size differences between Ca and Cd atoms, also act as scattering centers and lead to a considerable decrease in phonon thermal conductivity. Due to the simultaneous reduction of both electrical and phonon thermal conductivity, the total thermal conductivity κ may substantially be suppressed, for example, the total thermal conductivity of $\text{Cd}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}$ reaches $2.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 1000 K, a remarkable decrease as compared with pristine CdO, which is $3.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ measured at the same temperature. Benefiting from the drastically reduced thermal conductivity, $\text{Cd}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{O}$ polycrystals can achieve a high ZT of 0.42 at 1000 K, 27% higher than the pure CdO, which is one of the best n-type oxide TE materials reported so far.

Keywords: thermoelectric, CdO, thermal conductivity, ZT

PACS: 81.05.Je, 72.80.Ga, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.64.218101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51372064), and the Fund for Distinguished Young Scholars of Hebei Province, China (Grant No. 2013201249).

[†] Corresponding author. E-mail: LinjieGao@hotmail.com

[‡] Corresponding author. E-mail: sfwang@hbu.edu.cn