

Se替代Te对BiCuTeO电热输运性能的影响

黄平 游理 梁星 张继业 骆军

Effects of Se substitution for Te on electrical and thermal transport properties of BiCuTeO

Huang Ping You Li Liang Xing Zhang Ji-Ye Luo Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 077201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20181850

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181850>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[PbSe–MnSe纳米复合热电材料的微结构和电热输运性能](#)

Microstructures and thermoelectric transports in PbSe–MnSe nano–composites

物理学报. 2016, 73(10): 107201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.107201>

[低损耗Ge–As–Se–Te硫系玻璃远红外光纤的性能分析](#)

Investigation on Ge–As–Se–Te chalcogenide glasses for far–infrared fiber

物理学报. 2016, 73(12): 124205 <https://doi.org/10.7498/aps.65.124205>

[Sr掺杂对CaMnO₃基氧化物电子性质及热电输运性能的影响](#)

Effects of Sr doping on electronic and thermoelectrical transport properties of CaMnO₃ based oxide

物理学报. 2017, 74(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.247202>

[高压烧结法制备Bi₂Te₃纳米晶块体热电性能的研究](#)

Thermoelectric properties of the Bi₂Te₃ nanocrystalline bulk alloy pressed by the high–pressure sintering

物理学报. 2015, 72(4): 047201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.047201>

[CdZnTe像素探测器的电输运性能](#)

Investigation on electrical transport properties of CdZnTe pixel detector

物理学报. 2017, 74(20): 206101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.206101>

Se 替代 Te 对 BiCuTeO 电热输运性能的影响*

黄平¹⁾ 游理¹⁾ 梁星¹⁾ 张继业¹⁾ 骆军^{1)†}

1) (上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

2) (上海大学材料基因组工程研究院, 上海 200444)

(2018 年 10 月 15 日收到; 2019 年 2 月 4 日收到修改稿)

层状氧硫族化合物由于其本征的低晶格热导率和可观的热电性能吸引了广泛关注, 其中以 BiCuSeO 化合物的热电性能最为优异. 但是, 其同晶型化合物 BiCuTeO, 由于带隙较小且存在大量本征 Cu 空位, 导致载流子浓度较高, 热电性能较差, 从而研究较少. 针对 BiCuTeO 存在的上述问题, 本文利用 Se 替代部分 Te, 以期能够展宽带隙并减少 Cu 空位, 提高其热电性能. 采用固相反应结合快速热压烧结制备了 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 块体热电材料, 并系统地研究了该体系的热电输运性能. 研究表明, 利用 Se 替代 Te, 可以使 BiCuTeO 导电层化学键强度增加、带隙增大、载流子有效质量增加以及载流子散射增强, 从而导致载流子浓度和迁移率同时降低, 进而电导率随着 Se 含量增加而剧烈降低, Seebeck 系数则显著增大. 由于综合电输运性能恶化, 功率因子随着 Se 含量增加而减小, 导致热电优值 zT 随着 Se 含量增加而降低. 最终, Se 含量为 $x = 0.1$ 的样品, 在室温和 723 K 时的 zT 值分别达到约 0.3 和 0.7, 仍然在较宽温区内保持较高的 zT 值. 由于 Se 替代 Te 改变了 BiCuTeO 的能带结构, 通过载流子浓度优化, 有望进一步提高其热电性能.

关键词: BiCuTeO, BiCuSeO, 能带结构, 热电性能

PACS: 72.20.Pa, 72.10.Fk, 71.20.-b, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20181850

1 引言

热电材料是一种通过固体材料内部载流子输运来实现热能与电能直接相互转换的绿色能源材料. 热电器件具有噪音小、质量轻、无污染和使用寿命长等诸多优点, 因此应用前景十分广阔. 热电材料性能通常由无量纲的热电优值 zT 来衡量^[1], $zT = (S^2\sigma T)/\kappa$, 式中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率 (由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l 两部分构成 $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$, T 代表绝对温度). 根据以上公式, 若要得到较高的 zT 值, 材料就必须同时具有较高的电导率和 Seebeck 系数, 以及较低的热导率. 然而, 这三个参数相互关联, 难以对某一个参数进行独立调控而不影响另外两个参数. 例

如, 这三个参数都与材料的载流子浓度相关, 如果提高材料的载流子浓度, 虽然材料的电导率会相应得到提高, 但与此同时, 材料的 Seebeck 系数降低且电子热导率增加, 因此提高热电材料 zT 值非常具有挑战性^[2]. 一般来说, 调控热电性能的方法主要有以下几种: 一是在优化载流子浓度的前提下, 通过掺杂或者合金化的手段实现能带简并^[3,4] 或者产生共振能级^[5], 从而提高材料的 Seebeck 系数; 二是通过引入不同尺度的晶格缺陷 (包括空位缺陷、位错、晶界、构造超晶格和异质结等), 实现对声子的宽频谱散射, 从而降低材料的晶格热导率^[6-10]; 三是寻找具有极低本征热导率的化合物, 然后主要针对其电性能进行优化^[11].

近年来, BiCuSeO 作为一种环境友好、热稳定性佳、安全无毒的中温区热电材料 (350—650 °C),

* 国家自然科学基金 (批准号: 51772186, 51632005) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: junluo@shu.edu.cn

受到了广泛关注. BiCuSeO 具有四方晶体结构, 空间群为 $P4/nmm$, 由 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 层和 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 层沿晶体学 c 轴方向交叠堆垛而成. 该类材料最显著的特点是本征热导率极低, 因此提高热电性能的关键是对其电输运性能进行优化. 主要的电输运性能优化手段包括: 1) 引入阳离子空位, 或者在 Bi 位掺杂碱土金属元素^[12–15], Pb^[16], Ag^[17] 等低价态金属, 提高该体系的空穴载流子浓度; 2) 在载流子浓度得到优化的前提下, 通过微结构的调制, 提高该体系的载流子迁移率^[18,19]; 3) 利用能带工程的思路, 通过在费米面附近引入共振能级^[16] 或者调整其带隙^[20], 也能够一定程度上对其电输运性能进行优化. 目前, 该体系最高 zT 值可达到约 1.5^[21,22], 已经接近于传统的 p 型硫族铅化合物^[4], 展现出非常光明的应用前景.

然而与 BiCuSeO 同晶型的 BiCuTeO 化合物的热电性能却研究较少, 主要原因是 BiCuTeO 的带隙很小^[20](0.4 eV), 限制了其最高使用温度. 此外, 研究表明 BiCuTeO 具有大量的本征 Cu 空位, 导致载流子浓度过高^[23,24]. 如果通过掺杂进一步提高载流子浓度, Seebeck 系数将剧烈降低, 电子热导显著增加, 从而导致 zT 值降低, 这就要求我们考虑利用其他手段来改善该材料的热电性能. An 等^[24] 则研究了在 Bi 位掺杂 Pb 元素对 BiCuTeO 的热电性能的影响, 其中 $\text{Pb}_{0.01}\text{Bi}_{0.99}\text{CuTeO}$ 样品在 623 K 时热电优值达到约 0.45. 随后, An 等^[25] 进一步尝试了在 Bi 位掺杂 K 元素, 其中 $\text{K}_{0.01}\text{Bi}_{0.99}\text{CuTeO}$ 的样品在 700K 时 zT 值约为 0.69.

在本文的工作中, 我们考虑到 BiCuSeO 的带隙大于 BiCuTeO, 同时 BiCuSeO 与 BiCuTeO 为完全固溶体^[26], 因此考虑用部分 Se 替代 Te 来展宽 BiCuTeO 的带隙, 从而增大其 Seebeck 系数并扩大其使用温区. 此外, 用电负性更强的 Se 元素替代 Te 元素, 有可能增加其费米面附近的态密度, 也有利于提高该体系的 Seebeck 系数. 更为重要的是, 从该材料实际应用的角度考虑, 利用地壳储量更丰富的 Se 元素替换部分 Te 元素, 并保持较为可观的热电优值, 将有效降低成本, 为该材料的实际推广应用打下良好的基础. 因此, 本文采用固相反应结合快速热压烧结制备了 $\text{BiCuTe}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 样品, 并系统研究了 Se 替代 Te 对 BiCuTeO 电、热输运性能的影响.

2 实验方法

2.1 样品制备

在 Ar 气氛保护下, 按照化学计量比 $\text{BiCuTe}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 配制样品, 所用原料为 Cu 粉 (99.9%), Bi_2O_3 粉 (99.9%), Te 粉 (99.99%) 和 Se 粉 (99.99%). 将配制好的原料置于玛瑙研钵中, 在惰性气氛手套箱内研磨约 30 min, 随后将混合好的粉末冷压成片, 所用压力为 100 MPa, 冷压时间 15 min. 然后将此片状样品真空密封于石英管中, 并将石英管置于立式管式炉中, 以 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 缓慢升温至 $515\text{ }^\circ\text{C}$, 并在此温度下保温 12 h, 随后炉冷至室温. 利用研钵将固相反应得到的样品研磨成粉后, 然后利用真空感应热压炉进行烧结, 在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 和 100 MPa 压力下保温 30 min, 最终得到圆片状样品, 进一步切割成合适形状后用于后续的热电性能测试.

2.2 样品表征

利用日本理学 D/max-2200X 型衍射仪收集 X 射线粉末衍射 (XRD) 数据, 进行物相鉴定和结构分析. 利用日本 ULVAC-RIKO ZEM-3 测量样品的电导率和 Seebeck 系数. 样品的热扩散系数 (α) 由德国 Netzsch LFA 457 型 (cowan+脉冲修正) 激光热导仪测试, 比热 (C_p) 取自文献^[26] 的报道数据. 样品的密度 (D) 通过阿基米德排水法测量. 总热导率根据公式 $\kappa = D \times C_p \times \alpha$ 计算得到. 利用 Lake Shore(model 8404) 高温霍尔测试系统测量霍尔系数, 进一步得到样品的载流子浓度及迁移率. 样品的微结构是用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Gemini 300, Germany) 进行表征. 样品的成分由能量色散 X 射线谱 (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 确定.

3 实验结果与讨论

3.1 $\text{BiCuTe}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}$ 固溶体的结构与物相分析

图 1(a) 为 $\text{BiCuTe}_{1-x}\text{Se}_x\text{O}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) 样品经热压烧结后的粉末 XRD 图谱. 图中衍射峰尖锐清晰, 表明所有样品结晶性良好, 并且热压样品也没有表现出明显的择优取向. 除了未

掺杂的 BiCuTeO 样品含有微量的 Bi₂TeO₅ 第二相, 其余样品均未发现杂质衍射峰, 表明 Se 替代 Te 有利于提高样品的纯度. 此外, 从图 1(a) 中的虚线可以看出, 随着 Se 含量的增加, 衍射峰逐渐向高角度偏移, 即晶格常数随着 Se 含量的增加逐渐减小. 这是因为 Se 原子的尺寸小于 Te, 因此 Se 取代 Te 导致晶格常数减小. 图 1(b)—图 1(d) 为计算得到的晶格参数, 由图可见, 晶胞体积 V 以及晶格常数 a 和 c 都随着 Se 含量的增加而线性减小, 这与 XRD 衍射峰位置变化的结果完全相符合,

也说明 Se 可以取代 Te 原子的位置, 在 $x = 0—0.4$ 成分范围内形成连续固溶体.

图 2(a)—图 2(c) 为 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.2$ 和 0.4) 抛光样品的 SEM 图像及 EDS 面扫描元素分布图像. 由图可知, 在 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品中, Bi, Cu, Te, O, Se 五种元素在基体内分布均匀, 没有偏聚现象, 进一步说明了 BiCuTe_{1-x}Se_xO 连续固溶体的形成, 这与以上 XRD 的结果一致. 图 2(d)—图 2(f) 为 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.2$ 和 0.4)

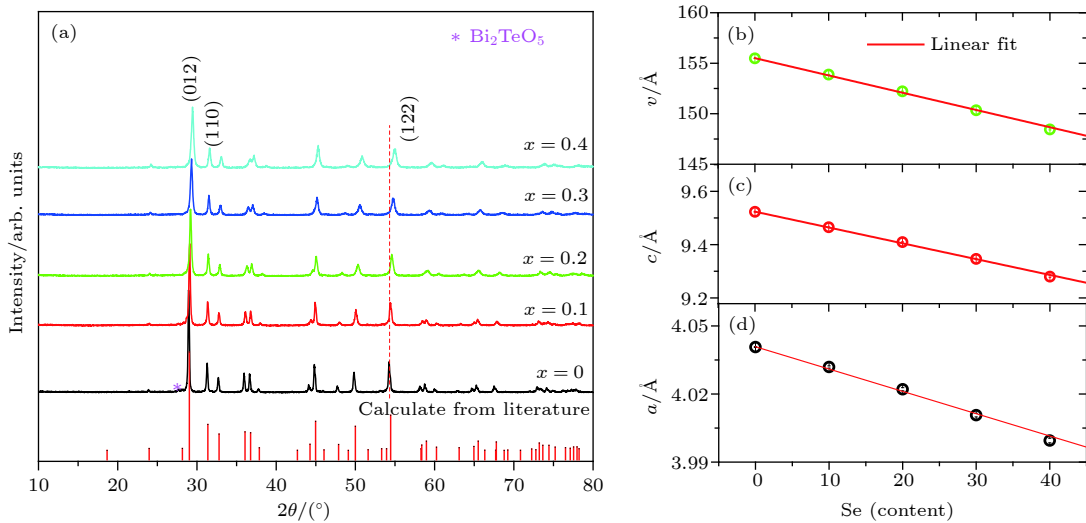


图 1 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 热压样品的 (a) XRD 图谱; (b) 晶胞体积 V ; (c) 晶格常数 c ; (d) 晶格常数 a . 图 (a) 中提供的 BiCuTeO 标准图谱为文献精修数据计算所得^[23]; 图 (b)—图 (d) 中实线为线性拟合结果

Fig. 1. (a) XRD patterns of the hot-pressed BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) samples; (b) cell volume V ; (c) lattice parameter c ; (d) lattice parameter a as a function of the Se content. The standard XRD pattern of BiCuTeO in (a) is calculated from the Rietveld refinement data given by literature^[23]. The solid lines in (b)–(d) are the linear fitting results of the experiment data.

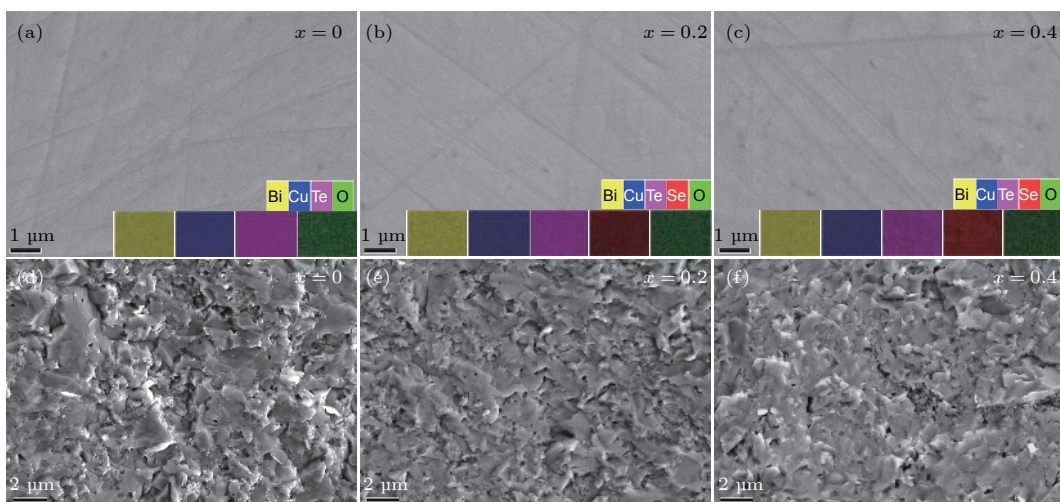


图 2 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.2$ 和 0.4) 抛光样品的 SEM 图像 (插图为相应的 EDS 面扫描元素分布图像)((a)—(c)) 以及断面 SEM 形貌图 ((d)—(f))

Fig. 2. SEM images of polished samples (the insets are the EDS elemental mapping images) ((a)—(c)) and SEM images of fracture surfaces ((d)—(f)) for BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.2, 0.4$) compounds.

样品的断面 SEM 形貌图. 对比发现, 未掺 Se 样品晶粒尺寸不均匀, 典型的晶粒大小为 1—5 μm . 随着 Se 的逐步溶入, 样品的晶粒尺寸逐渐减小, 并变得更为均匀, 晶粒形状接近于 BiCuSeO 的板条状, 典型晶粒大小为 0.5—1 μm . 同时, 在所有样品中并没有发现晶粒有明显的择优取向.

3.2 BiCuTe_{1-x}Se_xO 的电输运性能

由于 Se 替代 Te 导致晶格常数减小, 原子间距也相应减小, 而且 Se 的电负性比 Te 更大, 因此 BiCuTe_{1-x}Se_xO 的离子性随着 Se 含量的增加而增强, 这将对该体系的电输运性能产生重要影响. 图 3(a) 为 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品的电导率随温度的变化曲线. 其中, 未掺杂样品的电导率随温度升高而下降, 呈现出简并半导体行为, 并且在 500 K 左右出现本征激发. Se 替代 Te 导致样品的电导率大幅降低, 样品的电导率随着 Se 含量的增加单调减小. 在较低温度时 (约 333 K), 样品的电导率从未掺杂 ($x = 0$) 的约 22000 S/m 大幅降低至 Se 含量为 $x = 0.4$ 的约 1800 S/m, 并且 Se 含量为 $x = 0.3$ 和 0.4 样品的电导率随温度变化关系呈现出非简并半导体行为. 这主要是由样品的载流子浓度随着 Se 含量的增加而降低所致 (见表 1 和图 3(d)).

如图 3(b) 所示, 未掺杂的 BiCuTeO 样品的 Seebeck 系数随温度升高先减小后增大, 加入 Se 的样品的 Seebeck 系数则显著增大. 根据 Mott 关系 [27], Seebeck 系数与载流子浓度和迁移率成反比, 与载流子有效质量则成正比. 随着 Se 含量的增加, 样品的载流子浓度和迁移率都逐渐减小, 而载流子有效质量不断增大 (见表 1), 这些变化都会导致 Seebeck 系数增大. 然而, Seebeck 系数的增大不足以补偿电导率降低的影响, 因此样品的功率因子随着 Se 含量的增加而减小 (见图 3(c)). 最终, Se 替

代 Te 导致 BiCuTe_{1-x}Se_xO 的功率因子介于未掺杂的 BiCuTeO 和 BiCuSeO 之间. 需要指出的是, 在室温下, 从所有样品的载流子浓度与迁移率随着成分变化的规律来看, BiCuTe_{0.7}Se_{0.4}O 样品的载流子浓度应该略低于 BiCuTe_{0.7}Se_{0.3}O 样品. 而根据我们的实验结果, BiCuTe_{0.7}Se_{0.3}O 与 BiCuTe_{0.7}Se_{0.4}O 样品的载流子浓度分别为 5.1×10^{19} 与 $5.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 两者相差不大, 说明 Se 的加入对载流子浓度的减小效应已经趋于饱和. 这种载流子浓度的异常增加有可能是由于 Se 含量较高导致的. 由于 Se 的电负性较大, 在 BiCuSeO 中一般会有少量的 Cu₂Se 纳米相出现, 所以我们认为这种载流子浓度略微增加的反常现象可能是极少量 Cu₂Se 纳米相的析出导致的.

为了深入理解 Se 替代 Te 对 BiCuTeO 电输运性能的影响, 我们根据文献报道总结了重掺杂 BiCuTeO [24,25] 和 BiCuSeO [14,16,28] 的载流子有效质量随载流子浓度的变化规律 (见图 4). 如图 4(a) 所示, 随着载流子浓度增加, BiCuTeO 和 BiCuSeO 的载流子有效质量都增大 (载流子有效质量由单抛物带模型计算得到, 在设定载流子散射机制后, 该模型不考虑能带的非抛物性和多带导电情况, 因此载流子有效质量 m^* 的数值可能存在一定偏差, 但是 m^* 随载流子浓度的变化趋势不受上述因素影响 [28]). 尤其值得注意的是, BiCuTeO 的载流子有效质量随载流子浓度变化幅度要小于 BiCuSeO. 在相同的载流子浓度下, BiCuTeO 的载流子有效质量要小于 BiCuSeO. 因此, 利用 Se 替代 BiCuTeO 的部分 Te, 导致载流子有效质量增大; 反之, 根据文献报道, 利用 Te 替代 BiCuSeO 的部分 Se, 导致载流子有效质量减小 [28].

BiCuTe_{1-x}Se_xO 的载流子有效质量变化, 可以通过 Cu-Q ($Q = \text{Se}, \text{Te}$) 化学键的键强来解释.

表 1 室温下 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 样品的载流子浓度 (n)、迁移率 (μ)、电导率 (σ) 以及载流子有效质量 (m^*)

Table 1. Room temperature carrier concentrations (n), Hall mobilities (μ), electrical conductivities (σ) and effective masses of BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) samples.

样品	载流子浓度 n/cm^{-3}	迁移率 $\mu/\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	电导率 σ/Sm^{-1}	m^*/m_0
BiCuTeO	8.4×10^{19}	28.2	3.81×10^4	2.42
BiCuTe _{0.9} Se _{0.1} O	7.0×10^{19}	11.8	1.32×10^4	2.94
BiCuTe _{0.8} Se _{0.2} O	6.3×10^{19}	7.9	7.89×10^3	3.07
BiCuTe _{0.7} Se _{0.3} O	5.1×10^{19}	4.0	3.31×10^3	3.2
BiCuTe _{0.6} Se _{0.4} O	5.8×10^{19}	1.9	1.73×10^3	4.28

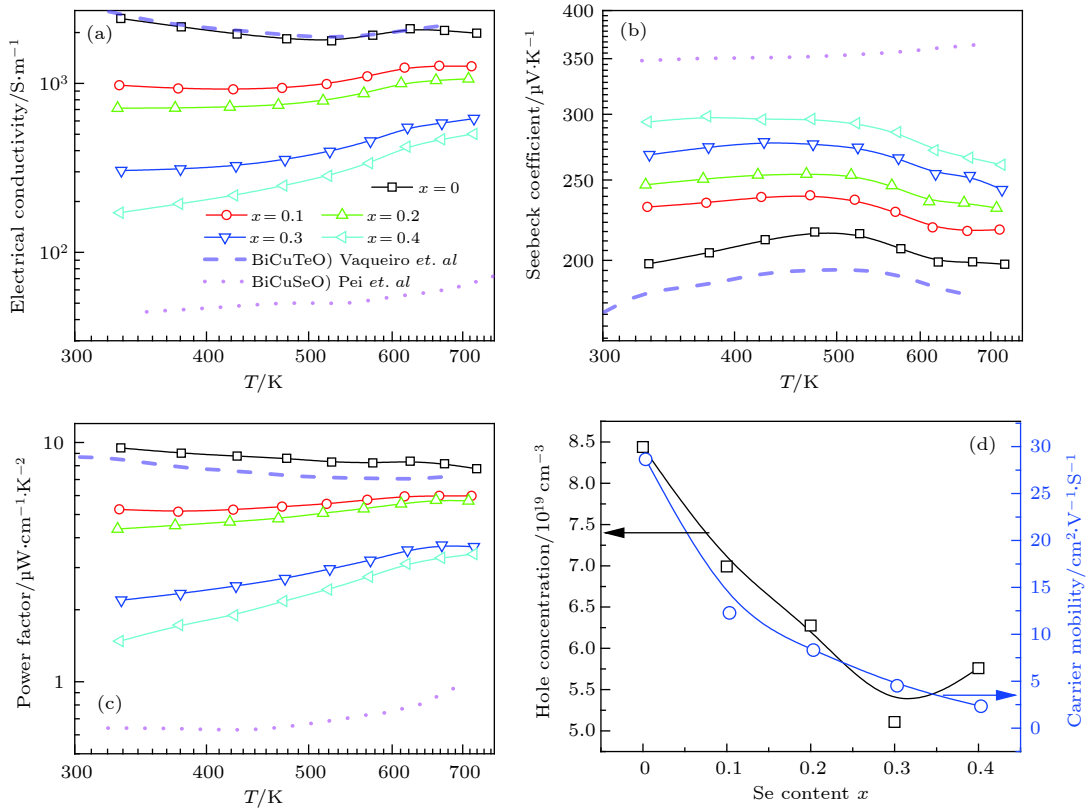


图3 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品 ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 的 (a) 电导率 σ ; (b) Seebeck 系数 S ; (c) 功率因子 $S^2\sigma$ 随温度的变化曲线; (d) 样品的载流子浓度 n 和迁移率 μ 随 Se 含量的变化曲线. 图 (a)—(c) 中短划线和点划线分别为文献中未掺杂的 BiCuTeO^[23] 与 BiCuSeO^[14] 的电输运性能

Fig. 3. Temperature dependent electrical transport properties of BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) samples: (a) Electrical conductivity σ ; (b) Seebeck coefficients S ; (c) power factor $S^2\sigma$. (d) Se content dependence of room temperature hole concentration n and mobility μ . The dashed and dotted lines in (a)–(c) represent the electrical transport properties of undoped BiCuSeO^[14] and BiCuTeO^[23], respectively.

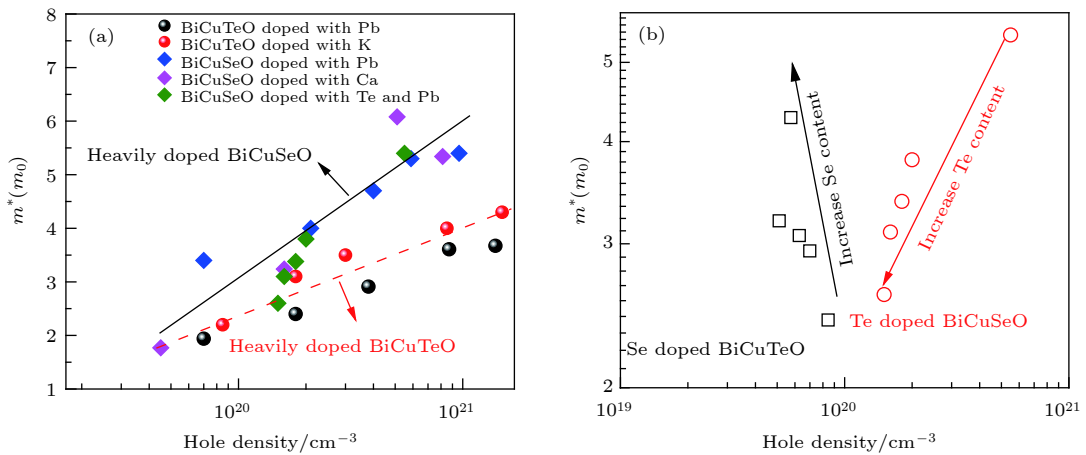


图4 (a) 重掺杂 BiCuSeO^[14,16,28] 和 BiCuTeO^[24,25] 的载流子有效质量 m^* 随载流子浓度 n 的变化曲线; (b) Se 掺杂 BiCuTeO (本工作) 和 Te 掺杂 BiCuSeO^[28] 的载流子有效质量 m^* 随载流子浓度 n 的变化曲线

Fig. 4. Hole concentration n dependent effective mass m^* of (a) Heavily doped BiCuSeO^[14,16,28] and BiCuTeO^[24,25]; (b) Se doped BiCuTeO (this work) and Te doped BiCuSeO^[28].

BiCuQO 的价带顶是由 Cu 的 3d 轨道与 Q 的 p 轨道杂化而成^[29,30], 而 Se 外层的 4p 轨道比 Te 外层的 5p 轨道要更加局域, 所以随着 Se 替代 Te 量的

增加, Cu-Q 化学键的离子性增强, 载流子有效质量增加, 并且使带隙展宽. 此外, Cu-Q 化学键的离子性增强, 有利于减少本征 Cu 空位, 所以 BiCuTe_{1-x}

Se_xO 的载流子浓度随着 Se 含量的增加而降低。一般来说, 随着载流子浓度降低, 载流子迁移率提高, 然而该体系中载流子浓度和迁移率随着 Se 含量增加同时下降 (见图 3(d)). 一方面, 载流子有效质量随着 Se 含量的增加而增大, 另一方面 Se 替代 Te 造成对载流子的散射增强, 这两种作用共同导致了载流子迁移率的降低。

3.3 BiCuTe_{1-x}Se_xO 的热输运性能

图 5 为 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品的热导率随温度变化的关系曲线。相比于文献报道, 我们所制备的未掺杂 BiCuTeO 样品的总热导率略低, 这可能与我们的杂相较少有关。如图 5(a) 所示, 所有样品的总热导率都是随着温度升高先下降后上升, 其中 500 K 以后的总热导率升高是由本征激发导致的, 这与电输运性能测试结果一致。随着 Se 含量的增加, 总热导不断下降, 这是由于 Se 替代 Te 降低了电导率, 从而电子热导率不断降低 (见图 5(b)). 电子热导率 $\kappa_e = L\sigma T$, 其中 L 为 Lorenz 常数, 可由单抛物带模型计算得到。由于 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样

品在 500 K 以后出现本征激发, 因此总热导率扣除电子热导率以后, 包含晶格热导率 κ_l 和双极扩散热导率 κ_b 两部分, 即 $\kappa_l + \kappa_b = \kappa - \kappa_e$ 。如图 5(b) 所示, 所有样品的 $\kappa_l + \kappa_b$ 均在 0.4—0.5 W/m·K 之间, 同时其室温附近的热导率随 Se 含量增加而减小, 这可能与 Se 加入后晶粒尺寸的减小有关。一般来说, 固溶 (或合金化) 作为优化热电性能的主要手段之一, 其中一个重要原因就是其能大幅度降低材料的晶格热导率 [31]。然而对于 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品, 其高温区的晶格热导率并没有随着 Se 含量的增加而发生明显变化, 造成这一现象的原因可能有两点: 1) Se 在 Te 位的固溶降低了该体系的载流子浓度, 使双极扩散热导率的贡献随着 Se 含量的增加而增加, 特别是在高温区, 而我们的计算并没有扣除双极扩散热导率的影响; 2) 在导电层的阴离子位进行掺杂或者元素替换, 可能对 BiCuTeO 和 BiCuSeO 这类层状化合物的声子输运没有直接影响 [17], 这种异常的热输运行为还需要更加深入的研究。

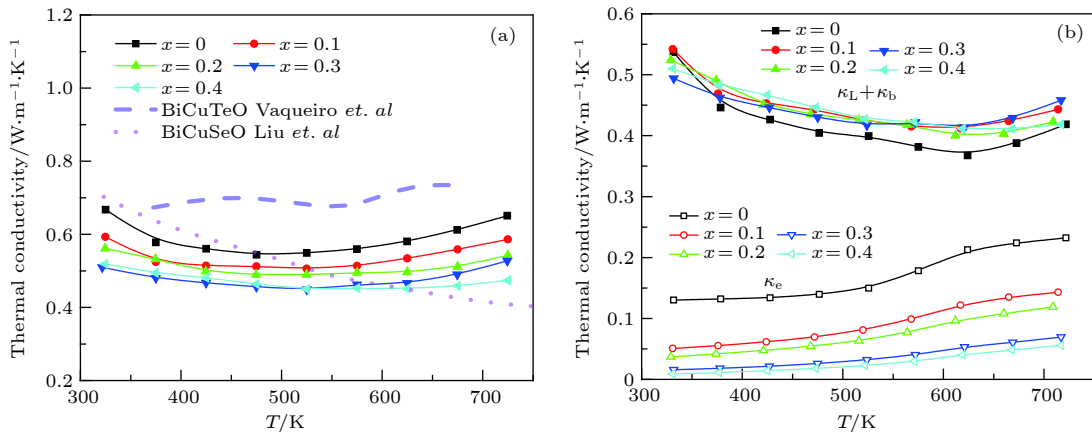


图 5 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 样品的 (a) 总热导率和 (b) 电子热导率、晶格热导率与双极扩散热导率之和随温度的变化曲线。图 (a) 中短划线和点划线分别为未掺杂的 BiCuTeO [23] 与 BiCuSeO [14] 的热输运性能

Fig. 5. Temperature dependent thermal transport properties of BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) samples: (a) Total thermal conductivity; (b) the combination of lattice and bipolar thermal conductivity, and the electronic thermal conductivity. The dashed and dotted lines in (a) represent the total thermal conductivities of undoped BiCuTeO [23] and BiCuSeO [14], respectively.

3.4 BiCuTe_{1-x}Se_xO 的热电优值

图 6 是 BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品的热电优值 zT 随温度的变化曲线。相比于文献报道的结果, 我们制备的 BiCuTeO 样品的 zT 值略高, 这可能是由于我们样品的结晶度较高且所含杂质第二相极少所致。如图 6 所示, 随着 Se 含量的增加, BiCuTe_{1-x}Se_xO 样品的 zT 值呈现逐渐降低的趋势, 这主要是由于

Se 替代 Te 导致了功率因子的明显下降。Se 含量为 $x = 0.1$ 的样品, 在室温和 723 K 时的 zT 值分别约为 0.3 和 0.7, 虽然略低于未掺杂的 BiCuTeO 样品, 但是明显高于未掺杂的 BiCuSeO 样品, 同时也表明利用 Se 替代部分 Te 仍然能够在较宽温区内保持较高的 zT 值。从实用性考虑, 利用地壳储量更加丰富且更加经济的 Se 替代 Te, 降低了材

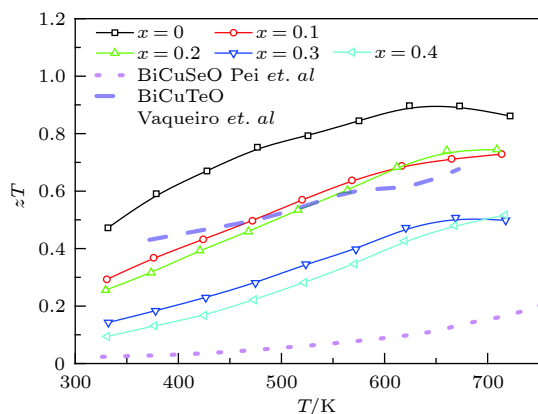


图 6 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 样品的 zT 值随温度的变化曲线. 短划线和点划线分别为未掺杂的 BiCuTeO^[23] 与 BiCuSeO^[14] 的 zT 值

Fig. 6. Temperature dependent zT values of BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) samples. The dashed and dotted lines represent the zT values of undoped BiCuTeO^[23] and BiCuSeO^[14], respectively.

料的成本, 更有利于材料的推广应用. 需要指出的是, 根据我们的实验结果, Se 替代部分 Te 改变了 BiCuTeO 的能带结构, Seebeck 系数显著增大, 但是 Seebeck 系数的增加显然没有弥补电导率下降所带来的影响, 最终导致功率因子降低显著, zT 值也明显降低. 所以在后续工作中, 我们将通过进一步地优化 Se 的掺杂量并配合载流子浓度的调节以达到提高电性能和热电优值的目的.

4 结 论

本文采用固相反应结合快速热压烧结的方法, 制备了 BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$ 和 0.4) 样品. 利用 Se 替代部分 Te, 改变了该材料导电层的化学键强度, 从而使得材料的能带结构相应改变. 随着 Se 含量的增加, 材料的载流子浓度和迁移率减小, 导致电导率显著降低, 进而电子热导率和总热导率也降低. 同时, Se 替代部分 Te 导致费米面附近的态密度增加, 从而 Seebeck 系数随着 Se 含量的增加而逐渐增大, 但是 Seebeck 系数的增大未能补偿电导率降低的影响, 因此功率因子降低, 最终 BiCuTe_{1-x}Se_xO 的 zT 值随着 Se 含量增加而逐渐减小. 其中 Se 含量为 $x = 0.1$ 的样品, 在室温和 723 K 时的 zT 值分别达到约 0.3 和 0.7, 表明利用 Se 替代部分 Te 仍然能够在较宽温区内保持较高的 zT 值. 因此, 如果能够通过优化 Se 的含量同时在 Bi 位替换部分 Pb, Ca, K 等元素, 进一

步提高该样品的载流子浓度和电导率, 则其 zT 值有望进一步提高. 本文利用 Se 替代 Te 不仅降低了 BiCuTeO 材料的成本, 而且调制了其能带结构, 显著提高了其 Seebeck 系数, 这也为进一步通过载流子浓度优化改善其热电性能奠定了基础.

参考文献

- [1] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [2] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** eaak9997
- [3] Luo J, You L, Zhang J Y, Guo K, Zhu H T, Gu L, Yang Z Z, Li X, Yang J, Zhang W Q 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 8729
- [4] Pei Y Z, Shi X Y, LaLonde A, Wang H, Chen L D, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [5] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [6] Biswas K, He J Q, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Droid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [7] You L, Liu Y F, Li X, Nan P F, Ge B H, Jiang Y, Luo P F, Pan S S, Pei Y Z, Zhang W Q, Snyder G J, Yang J, Zhang J Y, Luo J 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1848
- [8] Zhou W X, Chen K Q 2015 *Carbon* **85** 24
- [9] Chen X K, Xie Z X, Zhou W X, Tang L M, Chen K Q 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 023101
- [10] Chen X K, Liu J, Peng Z H, Du D, Chen K Q 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 091907
- [11] Lin S Q, Li W, Li S S, Zhang X Y, Chen Z W, Xu Y D, Chen Y, Pei Y Z 2017 *Joule* **1** 816
- [12] Li J, Sui J H, Pei Y L, Barreateau C, Berardan D, Dragoë N, Cai W, He J Q, Zhao L D 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 8543
- [13] Barreateau C, Berardan D, Amzallag E, Zhao L D, Dragoë N 2012 *Chem. Mater.* **24** 3168
- [14] Pei Y L, He J Q, Li J F, Li F, Liu Q J, Pan W, Barreateau C, Berardan D, Dragoë N, Zhao L D 2013 *NPG Asia Mater.* **5** e47
- [15] Li J, Sui J H, Barreateau C, Berardan D, Dragoë N, Cai W, Pei Y L, Zhao L D 2013 *J. Alloys Compd.* **551** 649
- [16] 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
- [17] Liu Y C, Zheng Y H, Zhan B, Chen K, Butt S, Zhang B P, Lin Y H 2015 *J. Eur. Ceram. Soc.* **35** 845
- [18] Pei Y L, Wu H J, Wu D, Zheng F S, He J Q 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 13902
- [19] Sui J H, Li J, He J Q, Pei Y L, Berardan D, Wu H J, Dragoë N, Cai W, Zhao L D 2013 *Energy Environ. Sci.* **6** 2916
- [20] Liu Y, Lan J L, Xu W, Liu Y C, Pei Y L, Cheng B, Liu D B, Lin Y H, Zhao L D 2013 *Chem. Commun.* **49** 8075
- [21] Pan L, Lang Y D, Zhao L, Berardan D, Amzallag E, Xu C, Gu Y F, Chen C C, Zhao L D, Shen X D, Lyu Y N, Lu C H, Wang Y F 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 13340
- [22] Liu Y, Zhao L D, Zhu Y, Liu Y, Li F, Yu M, Liu D B, Xu W, Lin Y H, Nan C W 2016 *Adv. Energy Mater.* **6** 1502423
- [23] Vaqueiro P, Guelou G, Stec M, Guilmeau E, Powell A V 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 520
- [24] An T H, Lim Y S, Choi H S, Seo W S, Park C H, Kim G R, Park C, Lee C H, Shim J H 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 19759
- [25] An T H, Lim Y S, Seo W S, Park C H, Yoo M D, Park C, Lee C H, Shim J H 2017 *J. Electron. Mater.* **46** 2717

- [26] Barreteau C, Berardan D, Zhao L D, Dragoe N 2013 *J. Mater. Chem. A* **1** 2921
- [27] Pichanusakorn P, Bandaru P 2010 *Mater. Sci. Eng., R* **67** 19
- [28] Ren G K, Wang S Y, Zhu Y C, Ventura K J, Tan X, Xu W, Lin Y H, Yang J H, Nan C W 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 1590
- [29] Lee C, An T H, Gordon E E, Ji H S, Park C, Shim J H, Lim Y S, Whangbo M H 2017 *Chem. Mater.* **29** 2348
- [30] Ul Islam A K M F, Helal M A, Liton M N H, Kamruzzaman M, Islam H M T 2017 *Indian J. Phys.* **91** 403
- [31] Wang H, LaLonde A D, Pei Y Z, Snyder G J 2013 *Adv. Funct. Mater.* **23** 1586

Effects of Se substitution for Te on electrical and thermal transport properties of BiCuTeO*

Huang Ping¹⁾ You Li¹⁾ Liang Xing¹⁾ Zhang Ji-Ye¹⁾ Luo Jun^{1)2)†}

1) (*School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

2) (*Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China*)

(Received 15 October 2018; revised manuscript received 4 February 2019)

Abstract

Recently, layered oxychalcogenide has attracted significant scientific attention because of its intriguing electronic properties, intrinsically low thermal conductivity and, correspondingly, outstanding thermoelectric properties, of which the BiCuSeO possesses the best thermoelectric performance ever reported. For instance, the optimized zT value of BiCuSeO system reaches 1.5 at 873 K through dual-doping approach. Such a zT value is comparable to those of the state-of-art p-type lead chalcogenide thermoelectric materials. However, comparing with BiCuSeO compound, little effort has been devoted to the isomorphous analogue BiCuTeO. On the one hand, the BiCuTeO has a pretty small band gap (0.4 eV) which limits its working temperature range. On the other hand, numerous intrinsic Cu vacancies are present in BiCuTeO due to the weak Cu-Te chemical bonding, leading to an excessive carrier concentration. Thus, further increasing carrier concentration through doping will lead to a deterioration of electrical transport properties and thus reduce the zT value. Herein, we choose Se and partially substitute it for Te in the BiCuTeO to enlarge the band gap and reduce intrinsic Cu vacancies by strengthening the chemical bonding in the conductive layers. By combining solid-phase reaction with hot-pressed sintering, the BiCuTe_{1-x}Se_xO ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$) bulk thermoelectric materials are prepared, and their microscopic morphology and thermoelectric transport properties are systematically investigated. Our experimental results show that the substitution of Se for part of Te results in strengthening chemical bonding in the conducting layer, enlarging the band gap, increasing the carrier effective mass, reducing the carrier concentration, and enhancing the carrier scattering. Therefore, the electrical conductivity dramatically decreases but the Seebeck coefficient significantly increases with Se content increasing, leading to the decrease of thermoelectric power factor. Furthermore, a slight reduction of the total thermal conductivity is realized by Se alloying due to the decrease of the electronic thermal conductivity. Consequently, the dimensionless figure of merit zT decreases with the Se content increasing because electrical transport properties are deteriorated seriously. Finally, the zT value of 0.3 at room temperature and 0.7 at 723 K are achieved for the sample with $x = 0.1$, indicating that the Se substituted BiCuTeO sample can still maintain comparative zT values in a wide temperature range. Considering that the effective mass of BiCuTeO is significantly increased by Se alloying, the thermoelectric performance of BiCuTe_{1-x}Se_xO compound might be further improved by optimizing the carrier concentration.

Keywords: BiCuTeO, BiCuSeO, band structure, thermoelectric properties

PACS: 72.20.Pa, 72.10.Fk, 71.20.-b, 65.40.-b

DOI: 10.7498/aps.68.20181850

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51772186, 51632005).

† Corresponding author. E-mail: junluo@shu.edu.cn