

Bi 掺杂对 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 陶瓷热电性能的影响

王婷婷 孙 秋 宋 英*

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 在 5% H_2 +95% N_2 (V/V)还原气氛中 1 500 °C 烧结 4 h 制备 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.075, 0.1$)陶瓷, 并对其组成、显微结构和热电性能进行研究。结果表明: 掺 Bi 试样的主晶相均为 SrTiO_3 , 当 Bi 掺杂量大于 0.075 时, 样品中出现少量 Bi_2O_3 杂相; 掺 Bi 试样的晶粒发育完全, 形状规则, 结合紧密, 显示出 Bi_2O_3 良好的助烧效果。另外, Bi 元素掺入使 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电导率和 Seebeck 系数绝对值显著增加, 说明 Bi 元素的掺入可有效提高材料的载流子浓度和载流子迁移率。其中, $x=0.075$ 时试样的功率因子最大, 在 400 °C 时为 $692 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。虽然其热导率比未掺杂 Bi 试样有所提高, $x=0.075$ 时试样的 ZT 值在 500 °C 时仍可达 0.172, 比未掺杂 Bi 试样提高了 130%。

关键词: SrTiO_3 ; 掺杂; 热电性能; 显微结构

中图分类号: TQ174.75*8.11

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2017)04-0659-05

DOI: 10.11862/CJIC.2017.083

Effects of Bi Doping on Thermoelectric Properties of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ Ceramics

WANG Ting-Ting SUN Qiu SONG Ying*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.075, 0.1$) ceramics were fabricated at 1 500 °C for 4 h in 5% H_2 +95% N_2 (V/V) reduction atmosphere. The phase composition, microstructure and thermoelectric properties were investigated. The results indicated that the main phase of the samples doped with Bi was SrTiO_3 , and trace Bi_2O_3 was observed when the Bi doping content is more than 0.075. The grain of the samples doped with Bi was fully developed, regularly shaped and combined closely, suggesting the good sintering effect of Bi_2O_3 . Moreover, the electric conductivity and the absolute Seebeck coefficient of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ ceramics increased obviously with the doping of Bi, indicating that the carrier concentration and carrier mobility were greatly improved by the Bi doping. The power factor of the sample with $x=0.075$ was maximum, which attained $692 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 400 °C. Though the thermal conductivity of the samples doped with Bi was higher than that of the sample without Bi, the ZT value of the sample with $x=0.075$ could still reach 0.172 at 500 °C, which was increased by 130% compared with that of the sample without Bi.

Keywords: SrTiO_3 ; doping; thermoelectric properties; microstructure

热电材料可以利用热电效应实现热能和电能的相互转换, 从而成为新能源领域的关键性功能材料。热电材料性能的优劣常用材料的无量纲优值即 ZT 值来衡量:

$$ZT = S^2\sigma T/\kappa \quad (1)$$

其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度。良好的热电材料需要具备高的 Seebeck 系数和电导率以及较低的热导率。目前, 热电材料的研究主要集中在碲化物、硅化物、Half-Heusler 合金、笼状化合物、方钴矿材料和氧化物等

收稿日期: 2017-01-05。收修改稿日期: 2017-03-09。

*通信联系人。E-mail: songy@hit.edu.cn, Tel: 0451-86418409

领域^[1]。其中,氧化物热电材料与合金基热电材料相比具有很多优点,诸如稳定性高、容易制造、成本低廉、可在高温有氧条件下工作等,近年来受到人们的广泛关注。

SrTiO₃ 基热电材料是目前报道的 ZT 值最高的 n 型氧化物热电材料之一^[2]。但其仍具有热导率过大,电导率随温度的升高而下降等缺点,限制了其在工业上的应用。因此在保证材料电导率的同时降低热导率成为目前研究的关键。

稀土元素掺杂是改善 SrTiO₃ 热电性能最常用的方法之一,如 La、Dy、Pr、Yb、Y 掺杂等^[3-10]。其中,La 掺杂的研究比较广泛和深入^[10-16]。如 Mahmud 等^[10]对 Sr_{1-x}La_xTiO₃($x=0, 0.04, 0.06, 0.08, 0.12$)的最佳掺杂浓度进行研究,结果表明在该实验条件下, Sr_{0.88}La_{0.12}TiO₃ 试样在 773 K 时 ZT 值最大,可达 0.2。Zhang 等^[16]研究了晶粒尺寸对 Sr_{0.9}La_{0.1}TiO₃ 陶瓷热电性能的影响。结果证实不同的制备方法会影响陶瓷的晶粒尺寸,而较小的晶粒尺寸有助于提高材料的热电性能。其制备样品的最佳 ZT 值在 1 103 K 时为 0.069。Kovalevsky 等^[5]研究了一系列稀土掺杂 Sr_{0.9}R_{0.1}TiO₃ 试样的热电性能,其中 La 掺杂的试样在 673 K 时 ZT 值为 0.12。La 掺杂虽然能有效提升 SrTiO₃ 的电导率,但该材料的热电性能仍然偏低。因此,本论文设计在 La 掺杂 SrTiO₃ 基础上掺入重金属元素 Bi,一方面, Bi³⁺取代 Sr²⁺可进一步提高材料中载流子浓度,另一方面, Bi 的相对原子质量比 Sr 和绝大多数 A 位掺杂元素大,可更有效地散射声子,降低材料的热导率,从而改善材料的热电性能。

虽然没有关于 12 配位 Bi³⁺离子半径的明确报道,但 Bi³⁺离子半径(0.103 nm@CN=6, 0.117 nm@CN=8)与 La³⁺离子半径相当(0.103 nm@CN=6, 0.116 nm@CN=8),因此,12 配位的 Bi³⁺离子半径预计与 La³⁺离子半径相仿(0.136 nm@CN=12),这与 Sr²⁺(0.144 nm@CN=12)十分接近,满足掺杂及形成固溶体的条件。

在文献报道中,不同工艺条件下 La 的最适宜掺杂浓度略有不同,但均集中在 0.1 左右^[10-12]。因此,本文将研究 Bi 掺杂浓度对 La_{0.1}Sr_{0.9-x}TiO₃ 基陶瓷的组成、显微结构及热电性能的影响。

1 实验部分

1.1 La_{0.1}Bi_xSr_{1-x}TiO₃ 陶瓷的制备

首先按 La_{0.1}Bi_xSr_{1-x}TiO₃($x=0, 0.05, 0.075, 0.1$)化

学式计量比称取原料 Sr(NO₃)₂、Bi(NO₃)₃·5H₂O、La(NO₃)₃·6H₂O 和 TiO₂。为了保证原料的均匀混合采用湿混法混料,即先将适量可溶性硝酸盐溶于 50 mL 去离子水(25 °C)中,然后加入 TiO₂ 搅拌使原料充分混匀后,置于干燥箱中 90 °C 常压下干燥。之后将干燥后的混合原料在马弗炉中缓慢加热至 700 °C 使硝酸盐分解得到相应的氧化物。充分研磨后,将得到的混合物置于管式炉中加热至 1 000 °C 保温 4 h 进行预烧。最后将制得的粉体压片后在 5% H₂+95%N₂(V/V)的还原气氛中 1 500 °C 下烧结 4 h,即可获得 La_{0.1}Bi_xSr_{1-x}TiO₃ 陶瓷。

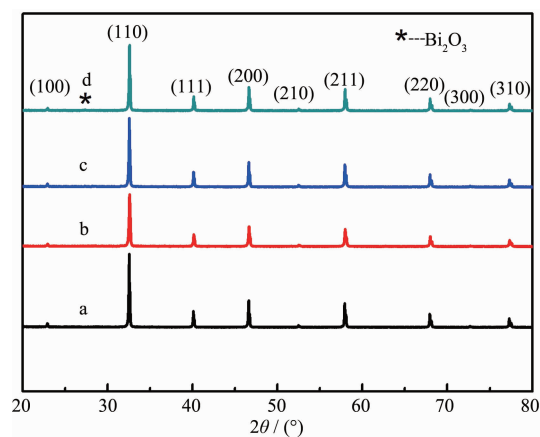
1.2 材料的表征

采用帕纳科公司生产的型号为 Philip X pert 的 X 射线衍射仪分析材料的物相组成,测试电压 40 kV,电流 40 mA,辐射源为 Cu K α , $\lambda=0.154\ 06$ nm,测试范围 20°~80°;采用日本日立公司型号为 SU70 的扫描电子显微镜对刻蚀后的陶瓷试样表面及新鲜的断口进行观察,测试电压 15 kV;利用日本 ULVAC 公司生产的 ZEM-3 型热电性能测试装置,在 50~500 °C 温度范围内,He 气氛下同时对试样进行电导率和 Seebeck 系数的测试;采用阿基米德排水法测量试样密度;热导率采用德国耐驰公司 LFA457 型激光导热分析仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为 La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃($x=0, 0.05, 0.075, 0.1$)陶瓷的 XRD 图。从中可以看出,试样的主晶相均为 SrTiO₃(PDF#35-0734),属立方晶系。其衍射峰强度高



(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.075$; (d) $x=0.1$

图 1 La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃ 陶瓷的 XRD 图

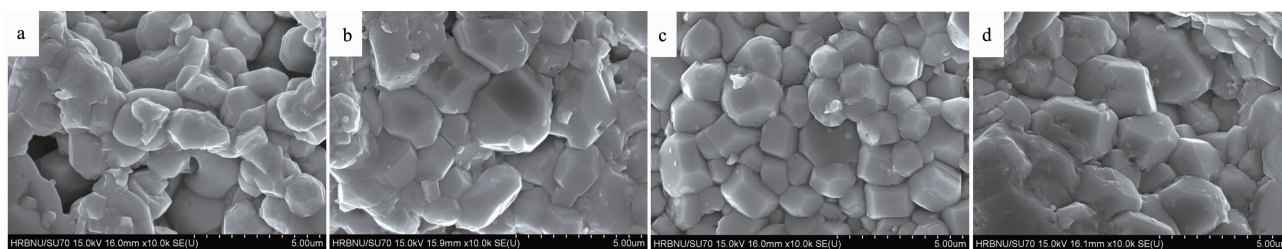
Fig.1 XRD patterns of La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃ ceramics

并且尖锐,说明试样结晶良好。在图1(a)、(b)、(c)中均没有观察到杂相产生,说明在此掺杂浓度范围内,La和Bi均可掺杂进入晶格。而当Bi的掺入量大于0.075时,试样中出现Bi₂O₃(PDF#41-1449)的杂峰(如图1d所示),说明此浓度超出了材料的固溶度。另外,随着Bi掺入量的增加,样品的XRD衍射角及晶格参数几乎没有变化。这一现象与相同La掺杂量的SrTiO₃试样相似^[17-18],可能是由于Bi³⁺的离子半径与La³⁺离子半径相近造成的。

2.2 表面及断口形貌分析

图2为La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃陶瓷的表面形貌图。从中可以看出,图2(a)中的晶粒形状不规则且发育不

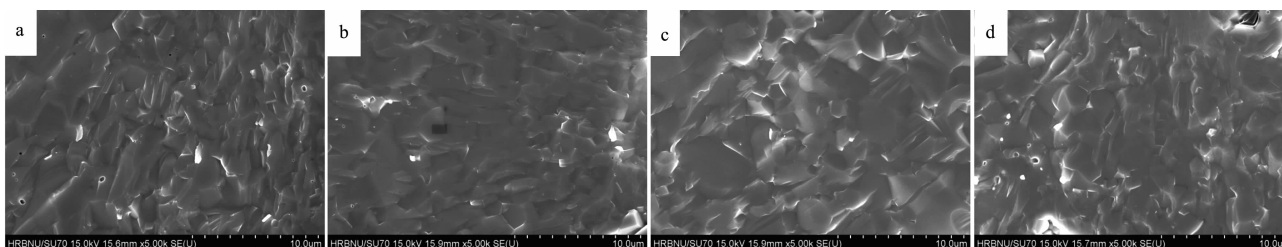
完全,晶粒之间存在孔洞,而图2(b)、(c)、(d)中晶粒形状规则,结合紧密,晶粒尺寸为2~4 μm。这主要是由于Bi₂O₃熔点较低(850℃),高温下易产生液相,可加速传质过程,从而促进晶粒生长,改善试样烧结效果。图3为试样断口形貌照片。4张图片中均可以看到少量气孔,而图3(d)中可以观察到尺寸稍大的气孔,这可能是Bi含量较多时,高温下Bi₂O₃集中挥发,晶格发育没能填补挥发留下的气孔导致的。另外,Bi掺杂量为x=0, 0.05, 0.075, 0.1试样的致密度分别为92.1%、93.3%、93.6%、93.6%,这与图2和图3中观察到的随Bi的加入量增加试样的烧结效果略有改善的结论相一致。



(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.075$; (d) $x=0.1$

图2 La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃陶瓷表面的SEM照片

Fig.2 SEM images of the surface of La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃ ceramics



(a) $x=0$; (b) $x=0.05$; (c) $x=0.075$; (d) $x=0.1$

图3 La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃陶瓷断口的SEM照片

Fig.3 SEM images of the fracture surface of La_{0.1}Bi_xSr_{0.9-x}TiO₃ ceramics

2.3 热电性能测试

图4(a)为试样的电导率随温度的变化曲线。可以看出4组试样电导率随温度的变化规律相似,即先增加,后降低,在300℃时达到最大值。其中,Bi掺杂量 $x=0.075$ 的试样电导率最大,在300℃时达到 $1.67 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,比未掺杂Bi的试样提高168%。这主要是由于随着Bi掺杂量的增加,一方面,材料的致密度和晶粒尺寸有所增大,使载流子迁移率增大;另一方面,材料中载流子浓度增加。根据材料的电导率的表达式 $\sigma = nq\mu$ ^[19](其中, n 为载流子浓度, μ 为载流子迁移率, q 为载流子所带电量)可知,材料

中载流子迁移率和载流子浓度增加将使试样电导率增大。但当Bi的掺杂量大于0.075时,体系中有Bi₂O₃析出,此时掺杂达到饱和,继续增加Bi的掺杂浓度不会提高载流子浓度,而Bi₂O₃的存在会增加对载流子的散射从而影响材料中载流子的迁移率,使电导率反而减小。

图4(b)为试样的Seebeck系数随温度的变化曲线。4组试样的Seebeck系数均为负值,说明材料为n型半导体。Seebeck系数可以由式2^[19]表示:

$$S = \frac{C_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon = \varepsilon_F} \quad (2)$$

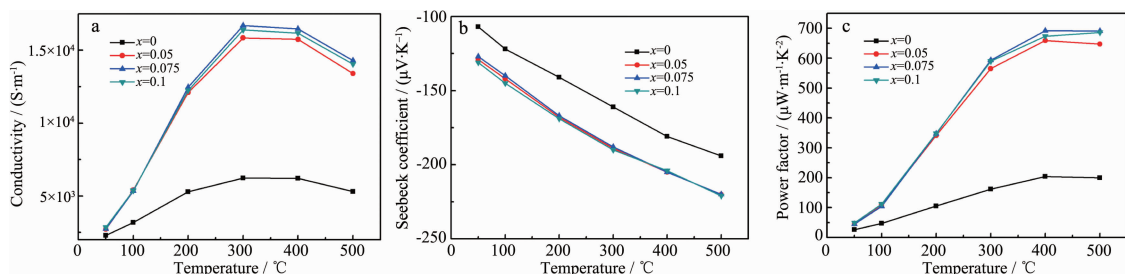


图 4 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷的电导率(a)、Seebeck 系数(b)和功率因子(c)随温度变化曲线

Fig.4 Temperature dependences of conductivity(a), Seebeck coefficient (b) and power factor(c) for $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ ceramics

其中, n 为载流子浓度, $\mu(\varepsilon)$ 为载流子迁移率, k_B 为玻尔兹曼常数, C_e 为比热容, e 为电子的绝对电荷。

从公式 2 可知 Seebeck 系数与温度及载流子迁移率成正比, 与载流子浓度成反比。因此随着温度的增加, Seebeck 系数的绝对值线性增大, 显示出金属特性^[20]。另外, Bi 的掺入均可显著增加材料 Seebeck 系数的绝对值, 但 Bi 的掺入量多少对 Seebeck 系数绝对值影响不大, 其原因可以解释为虽然一方面 Bi 的掺入增加了载流子浓度, 会使 Seebeck 系数绝对值降低; 但另一方面由于烧结过程中 Bi_2O_3 的存在, 使得试样内部的晶粒之间结合紧密, 晶粒发育饱满, 与未掺杂 Bi 试样相比显著减少了孔洞和晶界产生的对载流子的散射, 提高了载流子迁移率, 从而提高了 Seebeck 系数绝对值。由于在本体系中载流子迁移率对 Seebeck 系数绝对值的影响大于载流子浓度, 试样 Seebeck 系数绝对值整体上表现为增加趋势。

图 4(c) 为根据公式 $P=\sigma^2S$ 计算所得的功率因子随温度的变化曲线。可以看到试样的功率因子与电导率呈现相似的变化趋势。当 Bi 的掺杂量为 0.075 时, 材料的功率因子最大, 且在 400 °C 的条件下达到最大值, 为 $692 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

半导体材料的热导率主要是由晶格热导率 κ_l

和载流子热导率 κ_e 组成, 即 $\kappa=\kappa_l+\kappa_e$ 。其中, $\kappa_e=L_0T\sigma$ ($L_0=2.45\times 10^{-8} \text{ V}^2\cdot\text{K}^{-2}$)。图 5(a) 为试样的 κ 和 κ_l 随温度变化曲线。从中可以看出, $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 陶瓷中的热导率大部分来自于晶格振动产生的晶格热导率。另外, 热导率随温度的升高而降低, 这是因为随着温度的增加, 材料中晶格运动加剧, 从而增加了对声子的散射, 使热导率降低。理论上, Bi^{3+} 的有效质量远大于 Sr^{2+} , Bi^{3+} 的替代会使体系中形成强烈的局域振动, 使声子的平均自由程显著降低, 从而降低材料的热电率。但是在多晶样品中, 晶粒的大小和材料的密度对于晶格的热导率有很大的影响^[21]。因此, 由于较小的晶粒以及晶体内部较多孔洞的存在, 未掺杂 Bi 的试样获得了最小的热导率。

随着 Bi 掺杂量的增加, 热导率增加, 这主要是由于 Bi_2O_3 的助烧作用使得试样晶粒发育饱满, 晶粒尺寸增大, 有效减少了晶界及孔洞对声子的散射, 使得材料热导率增加。

图 5 (b) 为由式 1 计算所得的无量纲热电优值 ZT 值随温度变化曲线。从图中可以看出样品的 ZT 值随掺杂量先增加后降低, 其中, $x=0.075$ 试样的 ZT 值略高于 $x=0.05$ 试样, 在 500 °C 可达 0.172, 比未掺杂 Bi 试样提高了 130%。

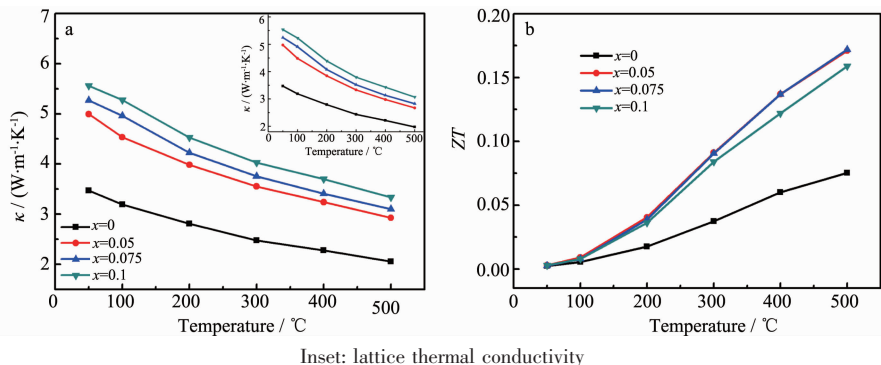


图 5 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ 陶瓷的热导率(a)和 ZT 值(b)随温度变化曲线

Fig.5 Temperature dependences of thermal conductivity (a) and ZT value (b) for $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ ceramics

虽然Bi掺杂没有如我们设想的那样降低 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 陶瓷的热导率,但Bi掺杂有效改善了试样的烧结效果,并且使材料的电导率和Seebeck系数绝对值均显著提升,其对 SrTiO_3 基陶瓷热电性能的改性效果比该领域最新报道的一些方法更为显著,如:Qin等在 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ 体系中引入 TiO_2 相,当Ti的掺入量为5%(w/w)时,材料的 ZT 值最大,在1 073 K时可达0.144^[22];Feng等通过在 SrTiO_3 中加入石墨烯来获得更多的氧空位,使 SrTiO_3 在760 K时 ZT 值达到0.09^[23]。因此,Bi和La共掺杂为 SrTiO_3 基热电陶瓷的改性提供了新的思路。

3 结 论

采用固相法制备 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Sr}_{0.9-x}\text{TiO}_3$ ($x=0, 0.05, 0.075, 0.1$)陶瓷。当Bi掺入量小于 $x=0.075$ 时,均可获得单相 SrTiO_3 材料,并且Bi的掺入可一定程度改善试样的烧结效果。通过Bi的掺杂,材料的电导率和Seebeck系数绝对值均可获得显著提升;热导率虽然比未掺Bi试样有所增加,但 $x=0.075$ 时试样获得了最高的功率因子和 ZT 值,即 $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.075}\text{Sr}_{0.825}\text{TiO}_3$ 试样的 ZT 值在500℃时仍可达到0.172,比未掺杂Bi试样提高了130%。

参考文献:

- [1] ZHAN Bin(詹斌), LAN Jin-Le(兰金叻), LIU Yao-Chun(刘耀春), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2014**, **29**(3):237-244
- [2] Hébert S, Berthebaud D, Daou R, et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **2016**, **28**(1):13001
- [3] Liu J, Wang C L, Peng H, et al. *J. Electron. Mater.*, **2012**, **41**(11):3073-3076
- [4] Bhattacharya S, Mehdizadeh A, Alshareef H N, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2014**, **47**:1-7
- [5] Kovalevsky A V, Yaremchenko A A, Populoh S, et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, **16**:26946-26954
- [6] Li L L. *Chin. Phys.*, **2015**, **24**(6):607-612
- [7] Chen C, Zhang T S, Donelson R, et al. *J. Alloys Compd.*, **2015**, **629**:49-54
- [8] Dehkordi A M, Bhattacharya M, Darroudi T, et al. *Chem. Mater.*, **2014**, **26**:2478-2485
- [9] Dawson J A, Tanaka I. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118**:25765-25778
- [10] Mahmud I, Yoon M S, Choi M K, et al. *J. Korean Chem. Soc.*, **2016**, **68**:35-40
- [11] Zheng G H, Dai Z X, Dong Y Q, et al. *Mater. Res. Innovations*, **2012**, **16**:438-441
- [12] Shang P P, Zhang B P, Liu Y, et al. *J. Electron. Mater.*, **2011**, **40**:926-931
- [13] Liu J, Wang C L, Li Y, et al. *J. Appl. Phys.*, **2013**, **114**:223714(7 pages)
- [14] Rittirum M, Seetawan T, Yokhasing S, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, **55**:8822-8826
- [15] Muta H, Kurosaki K, Yamanaka S. *J. Alloys Compd.*, **2003**, **350**:292-295
- [16] Zhang B Y, Wang J, Yaer X B, et al. *Funct. Mater. Lett.*, **2015**, **8**(6):1550070(5 pages)
- [17] Moos R, Bischoff T, Menesklou W, et al. *J. Mater. Sci.*, **1997**, **32**:4247-4252
- [18] Sukpanish P, Lertpanyapornchai B, Yokoi T, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2016**, **181**:422-431
- [19] WANG Yang(王阳). *Thesis for the Doctorate of Harbin Institute of Technology*(哈尔滨工业大学博士学位论文). **2009**.
- [20] Muta H, Kurosaki K, Yamanaks S. *J. Alloys Compd.*, **2005**, **392**(1):306-314
- [21] LI Xiao-Guang(李晓光), HUO De-Xuan(霍德旋), HE Cai-Jun(何才君), et al. *J. Inorg. Mater.* (无机材料学报), **2015**, **25**(6):573-576
- [22] Qin M J, Gao F, Wang M, et al. *Ceram. Int.*, **2016**, **42**:16644-16649
- [23] Feng X P, Fan Y C, Nomuraetal N, et al. *Carbon*, **2016**, **112**:169-176