



BiCuSeO 硒氧化合物的微波超快合成及 Bi, Cu 空位对化合物电输运性能的影响

李 雨, 杨皓月, 郑 睿, 雷 鹰, 江孝武, 谷 峻

(安徽工业大学 冶金工程学院, 马鞍山 243032)

摘 要: 采用微波加热 4 min 成功合成了 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 和 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ ($x, y=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$), 随后在 650 °C 下采用放电等离子烧结 5min 获得相对致密度约 95% 的热电块体, 并对它们的物相组成、微观结构、电输运性能进行系统研究。X 衍射分析表明, 样品衍射峰与四方晶系 BiCuSeO 标准卡片吻合, 但部分样品中含有少量杂质; 微观结构分析结果表明, 空位样品晶粒呈针状、条状, 平均晶粒尺寸约为 2~4 μm ; 电性能分析表明, 虽然空位样品的塞贝克系数相比非空位 BiCuSeO 样品的略有降低, 但空位处理显著提高了样品的导电性, 其中 Bi 空位浓度对 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 电阻率的影响较不规律, $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品电阻率随 Cu 空位浓度提高呈规律性降低、导电性增强。综合来看, 空位处理可以大幅提高样品综合电性能即功率因子, 其中 $\text{Bi}_{0.96}\text{CuSeO}$ 的功率因子最高达到 395.1 $\mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, $\text{BiCu}_{0.95}\text{SeO}$ 功率因子最高达到 481.5 $\mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 分别为非空位 BiCuSeO 样品最高功率因子的 2.1 倍和 2.5 倍。

关键词: 铋铜硒氧; 微波合成; Bi/Cu 空位; 电阻率; 功率因子

文章编号: 1004-0609(2021)-02-0410-09

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

引文格式: 李 雨, 杨皓月, 郑 睿, 等. BiCuSeO 硒氧化合物的微波超快合成及 Bi, Cu 空位对化合物电输运性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(2): 410–418. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36544

LI Yu, YANG Hao-yue, ZHENG Rui, et al. Microwave ultra-fast synthesis and influence of Bi/Cu vacancies on electrical transport properties of BiCuSeO oxyselenides[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(2): 410–418. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36544

铋铜硒氧(BiCuSeO)基硒氧化物热电材料是迄今为止性能最好的含氧热电材料, 被认为是一种极具潜在应用前景的新型热电转换材料^[1]。BiCuSeO 具有独特的层状超晶格结构, 这种层状超晶格结构对载流子的限域效应使材料具备大的塞贝克系数, 同时层状晶体结构对声子的散射非常有利于降低热导率, 为获得理想热电性能创造了条件^[1–6]。

BiCuSeO 热电材料的主要缺点为电阻率高、导电性差。可以通过元素掺杂, 如 Bi 位受主掺杂低价元素 Na^[7]、Ag^[8]、Mg^[9]、Pb^[10]、Ca^[11]、Ba^[12], 或掺杂变价稀土元素 Eu^[13]、Sm^[14]、Yb^[15]、Nd^[16]、Ho^[17], 来提高载流子浓度从而改善电输运性能。

Pb-Ba^[18]、Pb-Ca^[19]、Pb-Ag^[20]、Pb-Mg^[21]等调制掺杂不仅可以利用 Pb 元素提高有效质量, 还可以利用与另一元素的原子半径、相对原子质量、原子耦合力的差异降低晶格热导率。此外, 采取 Bi、Cu、O 空位亦可以加强空穴的电荷转移、增大载流子浓度, 从而提高材料导电性^[22–23]。除了前面所述的成分优化外, 结构优化也是提高电输运性能的重要途径, 例如晶粒细化、3D 调质掺杂、织构化和多相复合等^[24–25]。

BiCuSeO 热电块体材料的制备过程包括化合物合成与块体烧结两步。通常需要几十小时的固相反应或者长时间的机械合金化来获得化合物锭块

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51974005, 51574134)

收稿日期: 2020-02-27; 修订日期: 2020-08-17

通信作者: 雷 鹰, 副教授, 博士; 电话: 18755589227; E-mail: leiyingahut@163.com

或粉末, 再将所获锭块破碎球磨后, 采用热压烧结或放电等离子烧结获得致密化块体。BHASKAR 等^[26]将 Bi_2O_3 、Bi、Cu、Se 混合粉末研磨混合 20 min 后压块, 将块体真空密封后, 先在 573 K 下加热反应 12 h, 再将块体在 853 K 下加热反应 24 h, 所获锭块经破碎研磨后采用热压烧结获得 BiCuSeO 块体材料, 最高热电优值为 0.07(550 K); WU 等^[27]以 Bi、CuO、Se 为原料, 在球料比 20:1、转速 500 r/min 的条件下, 球磨 9 h 制得 BiCuSeO 单相粉末, 所获粉体采用放电等离子烧结获得 BiCuSeO 块体材料, 最高热电优值为 0.5(773 K); FAROOQ 等^[28]将 Bi、 Bi_2O_3 、Ag、Cu、Se 混合粉末球磨 5 h 后压块, 将块体真空密封后, 先在 573 K 下加热反应 8 h, 再将锭块在 873 K 下加热反应 24 h, 经两步热处理获得的锭块采用高能球磨 5 h, 所获粉体再采用放电等离子烧结获得 $\text{BiCu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{SeO}$ 块体材料, 最高热电优值为 0.64(923 K)。WEN 等^[29]将 BaO、 Bi_2O_3 、NiO、Bi、Cu、Se 混合粉末球磨 12 h 后压块, 将块体真空密封后, 先在 573 K 下加热反应 8 h, 再将块体在 1023 K 下加热反应 24 h, 经两步热处理获得的块体采用高能球磨 8 h, 所获粉体再采用放电等离子烧结获得 $\text{Bi}_{0.875}\text{Ba}_{0.125}\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SeO}$ 块体材料, 最高热电优值为 0.97(923 K)。

本文作者的研究结果表明^[30-32], 采用微波能快速合成出半赫斯勒、方钴矿、铋铜硒氧等热电化合物, 极大降低材料制备周期和制造成本, 使热电材料的应用潜力得到提升。本文作者拟通过微波快速加热合成与 SPS 相结合的方式制备 BiCuSeO 热电块体, 研究 Bi、Cu 空位对其电性能的影响规律, 进一步探索微波加热技术在热电材料合成制备领域应用的可行性。

1 实验

将 Bi 粉(99.9%)、 Bi_2O_3 粉(99.9%)、Cu 粉(99.9%)、Se 粉(99.9%)按 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 、 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ ($x, y=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$)的名义组成进行称量配料和充分研磨后, 在 7 MPa 下冷压成片, 将冷压片置于石英管中, 并将石英管进行真空熔封, 使管内真空度小于 0.1 Pa; 将密封后的石英管置于坩埚中, 在坩埚内壁和石英管外壁之间均匀铺上微波辅助吸收体, 然后将上述坩埚整体置于微波炉(M3-

L236E, 美的/中国)中, 在 100%微波功率下加热合成 5 min。合成得到的锭块孔隙多、致密度小, 无法直接测试样品性能, 需进一步制备成致密块体。将锭块破碎、研磨, 对其进行放电等离子体烧结(LABOX-100, Sinter Land INC./日本), 烧结温度 650 °C、烧结时间 5 min、烧结压力 50 MPa。烧结的块状样品采用低速金刚石切割机(SYJ-150, 科晶/中国)切割成不同尺寸, 进行微观结构表征和热电测试, 更多细节参见文献[30-31]。

采用 X 射线衍射仪(D8-ADVANCE X 射线衍射仪, 布鲁克/德国)对样品物相组成进行分析; 采用场发射扫描电镜(Nano-SEM430, FEI/荷兰)和能谱仪对样品微观结构和元素分布进行分析, 结合粒度分析软件(Nano Measurer 1.2.5)对晶粒尺寸进行了统计; 采用霍尔效应测试仪(ResiTest8300, 日本电子)测试了样品的室温霍尔系数和载流子浓度; 样品电性能采用四探针法进行测试(Namicro-III, 嘉仪通/中国)。

2 结果与讨论

2.1 物相和显微结构分析

图 1 所示为 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 和 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 块体的 XRD 谱。从图 1(a)和(b)可以看出, 所有样品的主要衍射峰均与四方晶系 BiCuSeO(空间群 $P4/mmm$)的标准卡片(PDF#82-1073)吻合。由于合成过程超快, 样品中存在一定量杂质, $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 样品中包含少量 Bi_2O_3 和 $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$, 对比空白样品物相组成, 判断 Bi_2O_3 为未反应物、 $\text{Bi}_2\text{O}_5\text{Se}$ 为中间化合物。 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品中包含少量 CuSe, 为中间化合物。采用 Jade 5.0(DELL/Materials Data, Inc.)软件对 XRD 图谱进行拟合计算, 获得 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 和 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 的晶格常数, 结果见表 1 和 2 所示。结果显示 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 和 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品的 a/b 、 c 轴晶格常数均略小于非空位样品, 表明空位处理引入了晶体缺陷、导致晶格畸变。

图 2 和 3 所示分别为 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 和 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 块体新鲜横断面的扫描电镜图。不同样品晶粒呈针状、条状、板状, 紧密堆积。采用粒度分析软件 Nano Measurer (V1.2.5, 复旦大学)对样品平均晶粒尺寸进行了统计, 结果见表 1、2 所示。结果显示, $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 样品 x 为 0.02、0.03、0.04 的平均晶粒

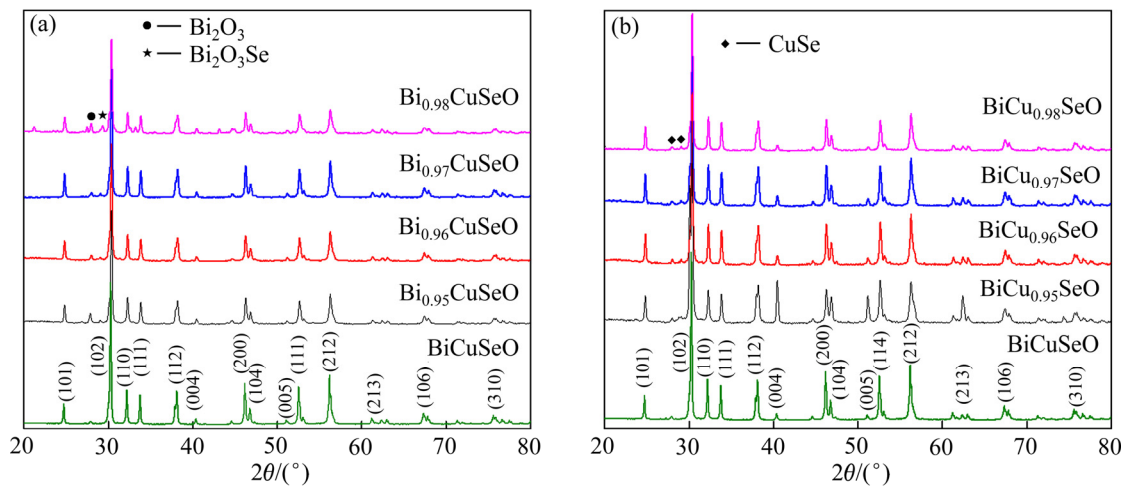


图 1 Bi_{1-x}CuSeO 和 BiCu_{1-y}SeO 块体 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns for Bi_{1-x}CuSeO(a) and BiCu_{1-y}SeO(b) bulks

表 1 Bi_{1-x}CuSeO 相关物理性质

Table 1 Related physical properties of Bi_{1-x}CuSeO

<i>x</i>	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	Grain size/μm	<i>R_H</i> /(cm ³ ·C ⁻¹)	<i>P</i> /(10 ²⁰ cm ³)	<i>μ_H</i> /(cm ³ ·V ⁻¹ ·S ⁻¹)
0	3.928	8.927	8.59	-0.01	0.012	10.29
0.02	3.921	8.914	2.83	-5.25	0.014	18.17
0.03	3.922	8.914	2.54	-1.33	0.052	5.07
0.04	3.924	8.918	2.73	-0.38	0.059	4.44
0.05	3.923	8.920	3.65	-1.51	0.043	12.35

表 2 BiCu_{1-y}SeO 相关物理性质

Table 2 Related physical properties of BiCu_{1-y}SeO

<i>y</i>	<i>a</i> /Å	<i>c</i> /Å	Grain size/μm	<i>R_H</i> /(cm ³ ·C ⁻¹)	<i>P</i> /(10 ²⁰ cm ³)	<i>μ_H</i> /(cm ³ ·V ⁻¹ ·S ⁻¹)
0	3.928	8.927	8.59	-0.01	0.012	10.29
0.02	3.923	8.913	2.11	-2.03	0.033	30.24
0.03	3.923	8.914	3.08	-2.44	0.027	25.07
0.04	3.921	8.911	2.55	-2.33	0.027	42.51
0.05	3.921	8.916	3.14	-0.83	0.076	13.75

尺寸为 2~3 μm, 样品 $x=0.05$ 的平均晶粒尺寸为 3.65 μm; BiCu_{1-y}SeO 样品 y 为 0.02、0.03、0.04、0.05 的平均晶粒尺寸分别为 2.11、3.08、2.55、3.14 μm; Bi 空位样品和 Cu 空位样品的晶粒尺寸均远小于非空位样品平均晶粒 8.59 μm, 表明晶格畸变以及中间化合物杂质可能会影响晶粒尺寸。不同空位浓度样品的晶粒尺寸变化无明显规律, 分析原因之一可能在于微波超快加热较难控制获得的晶粒尺寸。在相同反应时间内, 温度越高, 晶界移动的激活能就越低, 晶界平均迁移率就越高, 晶粒长大速率就越

快。晶粒越细、晶界越多, 可以增强对低频声子散射, 有利于降低样品晶格热导率^[32]。

2.2 电性能分析

对 Bi_{1-x}CuSeO 和 BiCu_{1-y}SeO 样品的室温霍尔系数、载流子浓度和迁移率进行了测试, 结果如表 1 和 2 所示。霍尔系数绝对值的变化趋势与载流子迁移率的变化趋势一致。空位处理加强了空穴的电荷转移、增加了少数载流子浓度, 提高了样品的导电性, 其中 Bi 空位 Bi_{1-x}CuSeO 样品载流子浓度为

非空位样品的 1.1~4.9 倍; Cu 空位 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品载流子浓度为非空位样品的 2.2~6.3 倍, 所有样品的载流子浓度变化与空位浓度并非严格相关。迁移率变化趋势与空位位置浓度以及载流子浓度无明显关系。

图 4 所示为 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 、 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品电阻率随温度变化曲线图。非空位 BiCuSeO 电阻率很大、导电性差, 经空位处理后样品的电阻率大幅度降低。图 4(a)显示, $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 样品电阻率随温度上升逐渐下降, 表明随着测试温度提高, 样品本征激发增强、载流子浓度提高、样品导电性增大; $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 样品电阻率随空位浓度变化较不规律, 其中 $\text{Bi}_{0.98}\text{CuSeO}$ 样品电阻率最低、导电性最好。根据固体物理知识, 材料导电率与载流子浓度和迁移率均呈正比, 推测 $\text{Bi}_{0.98}\text{CuSeO}$ 样品在测试温度范围内具有较大迁移率, 与表 1 中 $\text{Bi}_{0.98}\text{CuSeO}$ 在

室温下具有最大载流子迁移率相符。图 4(b)中 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品电阻率随温度变化趋势和原因与 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 的一致。 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 样品电阻率随空位浓度提高呈规律性降低, 导电性逐渐增强。

图 5 所示为 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 、 $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ 样品塞贝克系数随测试温度变化曲线图。通常由于载流子被限制在绝缘 $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ 层和导电 $(\text{Cu}_2\text{Se}_2)^{2-}$ 层形成的具有二维的自然超晶格结构内^[33], 使得非空位 BiCuSeO 具有较大的塞贝克系数; Bi、Cu 空位的引入, 使得空穴载流子浓度增加, 在一定程度上会影响塞贝克系数。图 5(a)显示, Bi 空位样品 $\text{Bi}_{0.95}\text{CuSeO}$ 、 $\text{Bi}_{0.98}\text{CuSeO}$ 的塞贝克系数下降较为明显, 其他样品并无大幅度下降甚至部分上升; 773 K 时, $\text{Bi}_{0.97}\text{CuSeO}$ 的塞贝克系数最高为 324.8 $\mu\text{V/K}$ 。图 5(b)显示, 部分 Cu 空位样品塞贝克系数高于 Bi 空位样品; $\text{BiCu}_{0.97}\text{SeO}$ 在 773 K 时塞贝克系数

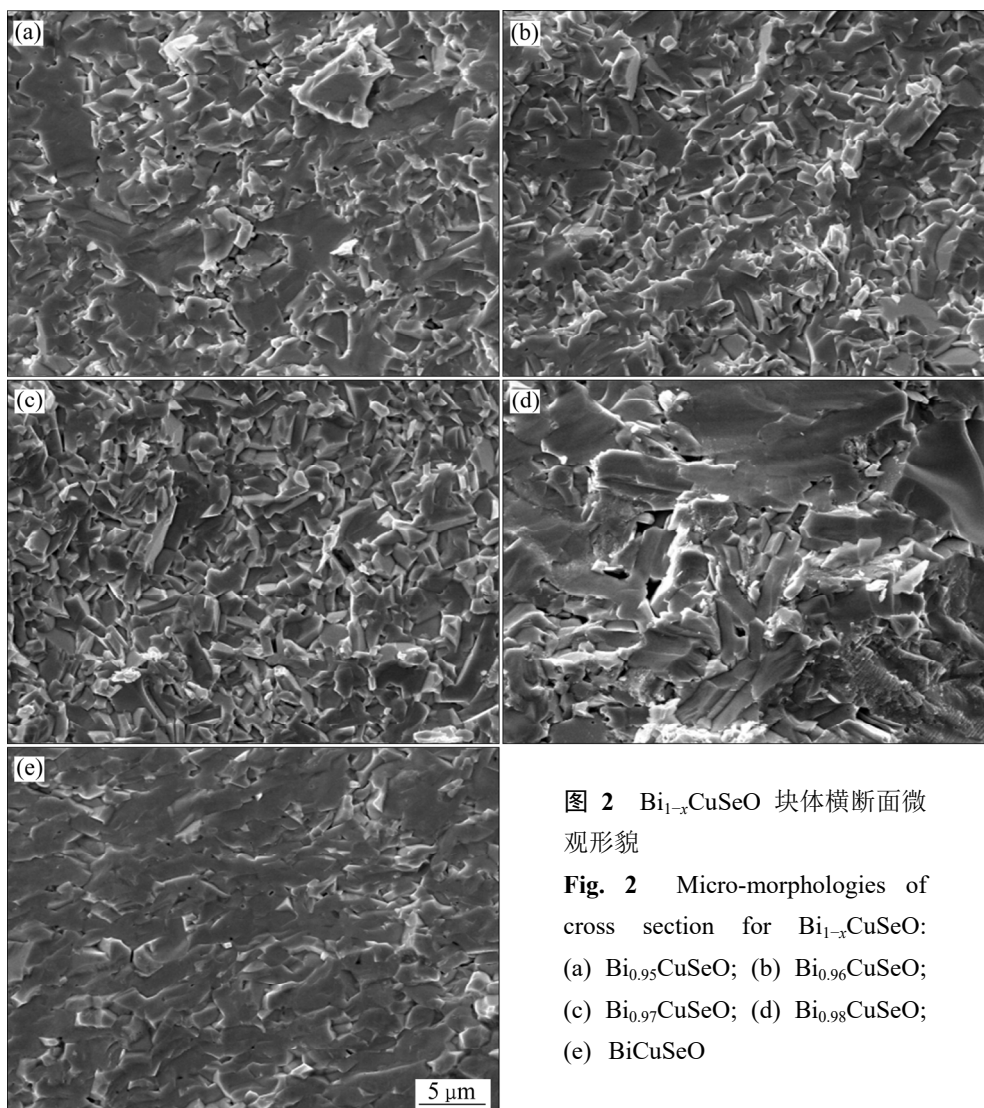


图 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ 块体横断面微观形貌

Fig. 2 Micro-morphologies of cross section for $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$: (a) $\text{Bi}_{0.95}\text{CuSeO}$; (b) $\text{Bi}_{0.96}\text{CuSeO}$; (c) $\text{Bi}_{0.97}\text{CuSeO}$; (d) $\text{Bi}_{0.98}\text{CuSeO}$; (e) BiCuSeO

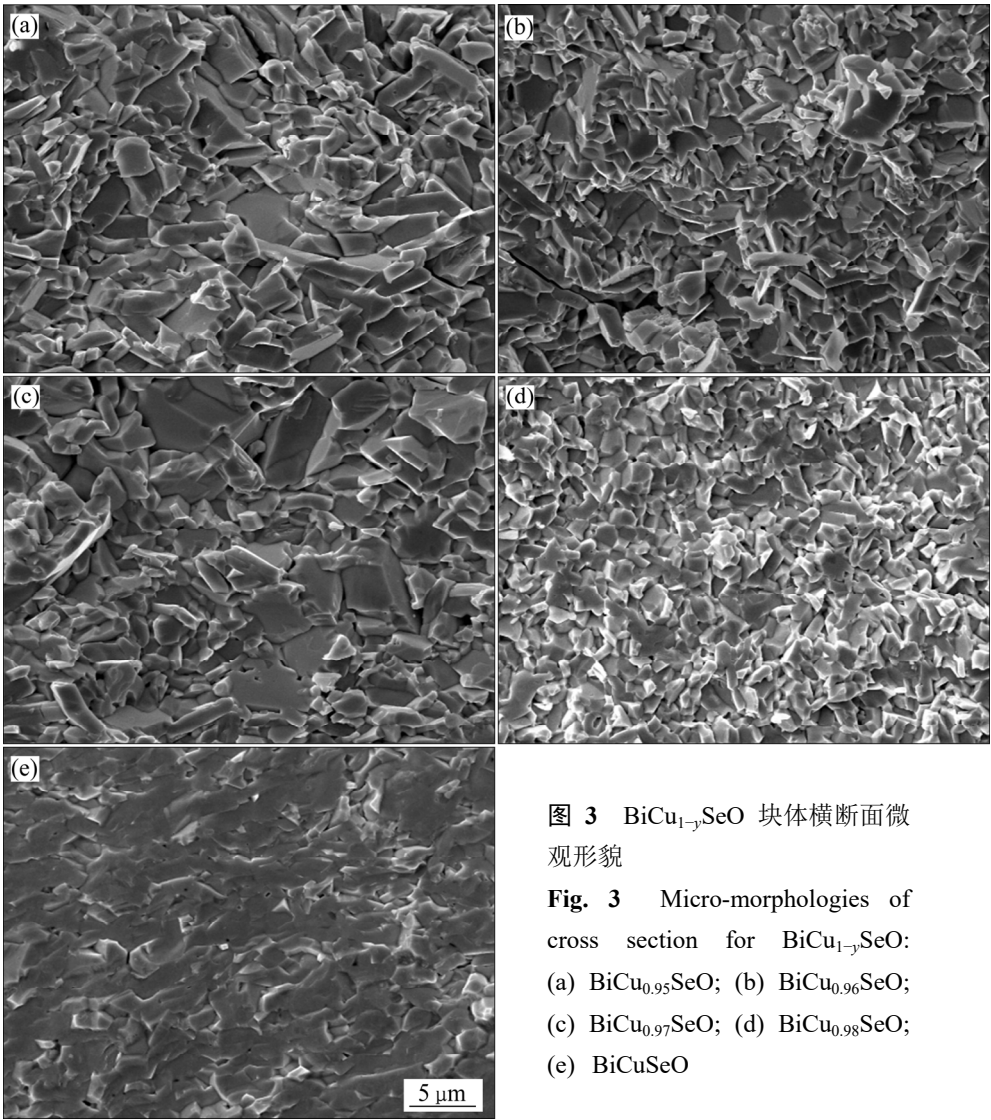


图 3 BiCu_{1-y}SeO 块体横断面微观形貌

Fig. 3 Micro-morphologies of cross section for BiCu_{1-y}SeO: (a) BiCu_{0.95}SeO; (b) BiCu_{0.96}SeO; (c) BiCu_{0.97}SeO; (d) BiCu_{0.98}SeO; (e) BiCuSeO

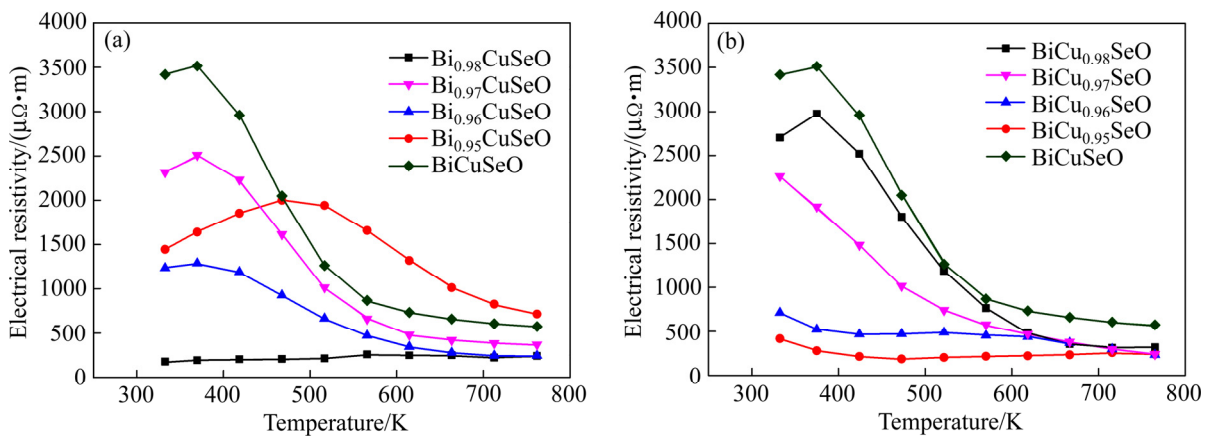


图 4 样品电阻率随温度的变化曲线

Fig. 4 Change curves of resistivity with increasing temperature: (a) Bi_{1-x}CuSeO; (b) BiCu_{1-y}SeO

最高为 339.2 $\mu\text{V/K}$ 。

图 6 所示为 Bi_{1-x}CuSeO、BiCu_{1-y}SeO 样品功率因子变化曲线图。由于 Bi、Cu 空位样品导电性相

比无掺杂样品导电性大幅提高，而塞贝克系数没有明显降低，使得绝大部分空位样品的功率因子远大于无掺杂样品。图 6 显示，无掺杂 BiCuSeO 的功率

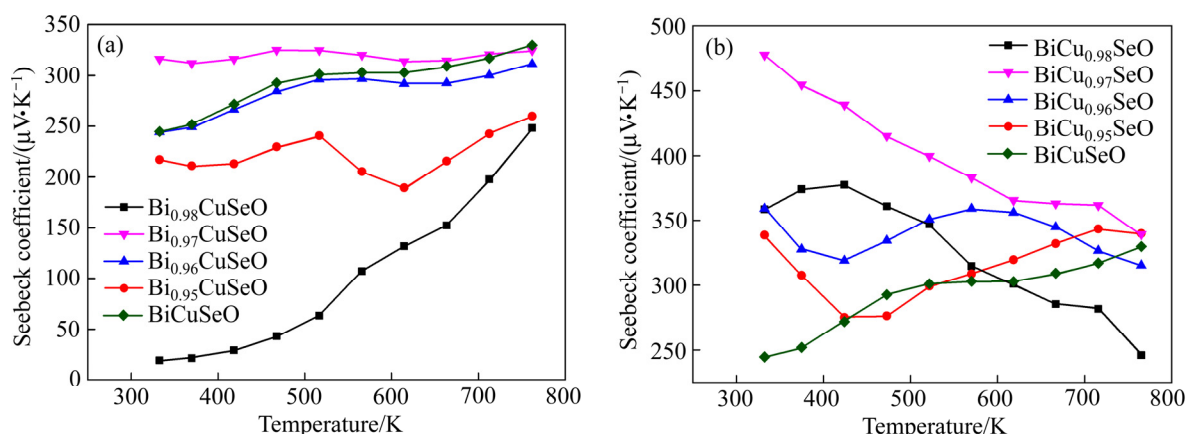


图 5 样品塞贝克系数随温度的变化曲线

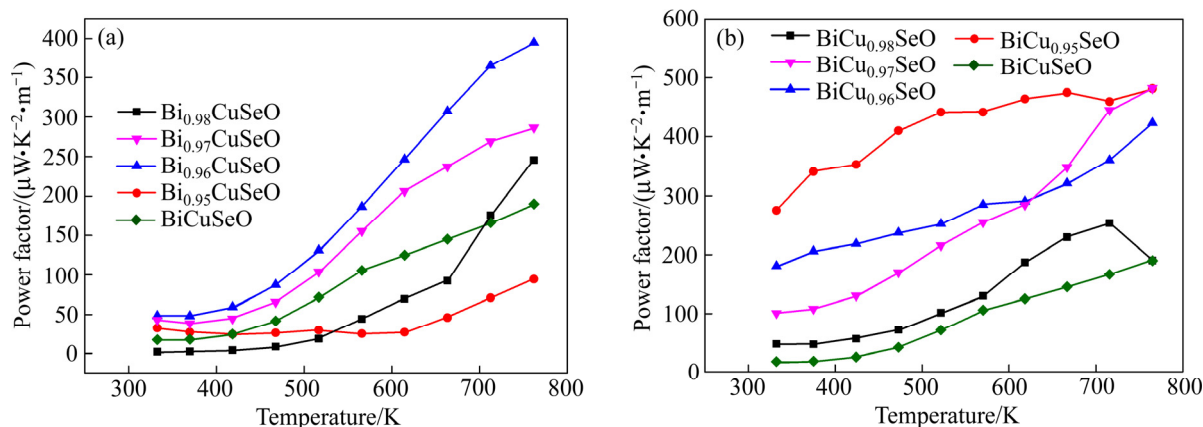
Fig. 5 Change curves of Seebeck coefficient with increasing temperature: (a) Bi_{1-x}CuSeO; (b) BiCu_{1-y}SeO

图 6 样品功率因子随温度的变化曲线

Fig. 6 Change curves of power factor with increasing temperature: (a) Bi_{1-x}CuSeO; (b) BiCu_{1-y}SeO

因子最高为 $189.8 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$; Bi 空位 Bi_{0.96}CuSeO 功率因子最高达到 $395.1 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 是无掺杂样品的 2.1 倍; Cu 空位对功率因子的提升更加明显, BiCu_{0.95}SeO 功率因子在 773 K 获得最大功率因子 $481.8 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 是无掺杂样品的 2.5 倍, 表明空位处理可以显著提升铋铜硒氧热电材料的综合电性能。

3 结论

1) 采用微波加热 4 min 成功合成了 Bi_{1-x}CuSeO 和 BiCu_{1-y}SeO 化合物, 随后采用放电等离子烧结 5 min 即获得相对致密度约为 95% 的热电块体, 样品衍射峰与四方晶系 BiCuSeO 标准卡片吻合, 含有少量杂质。

2) 不同样品晶粒呈针状、条状、板状, 紧密堆积。非空位样品平均晶粒尺寸约为 $8\sim 9 \mu\text{m}$, Bi_{1-x}CuSeO、BiCu_{1-y}SeO 样品平均晶粒尺寸约为 $2\sim 4 \mu\text{m}$ 。

3) 空位处理可以显著提高样品导电率, 其中 Bi 空位浓度对 Bi_{1-x}CuSeO 导电率的影响无规律, BiCu_{1-y}SeO 样品电阻率随空位浓度提高呈规律性降低, 导电性逐渐增强。

4) 空位样品塞贝克系数相比非空位样品略有降低。结合空位处理对电阻率的影响, 得知空位处理可大幅提高样品综合电性能即功率因子, 其中 Bi_{0.96}CuSeO 的功率因子最高达到 $395.1 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, BiCu_{0.95}SeO 功率因子最高达到 $481.5 \mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, 分别是为本文非空位 BiCuSeO 样品最高功率因子的 2.1 倍和 2.5 倍。

REFERENCES

- [1] ZHAO L D, HE J, BERARDAN D, et al. BiCuSeO oxyselenides: New promising thermoelectric materials[J]. *Energy Environ Sci*, 2014, 7(9): 2900–2924.
- [2] ZHAO Li-dong, DAVID B, PEI Y L, et al. Bi-Sr-CuSeO oxyselenides as promising thermoelectric materials[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(9): 092118-1–3.
- [3] LAN Jin-le, ZHAN Bin, LIU Yao-chun, et al. Doping for higher thermoelectric properties in p-type BiCuSeO oxyselenide[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(12): 123509.
- [4] ZOU Dai-feng, XIE Shou-hong, LIU Yun-ya, et al. Electronic structures and thermoelectric properties of layered BiCuOCh oxychalcogenides (Ch=S, Se and Te): First-principles calculations[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(31): 8888–8896.
- [5] CHOU T L, TEWARI G C, SRIVASTAVA D, et al. Efficacies of dopants in thermoelectric BiCuSeO[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2016, 177: 73–78.
- [6] AN T H, LIM Y S, SEO W S, et al. Effects of K-doping on thermoelectric properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{K}_x\text{CuOTe}$ [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2017, 46: 2717–2723.
- [7] LAN Jin-le, DENG Cheng-jie, MA Wen-qiang, et al. Ultra-fast synthesis and high thermoelectric properties of heavy sodium doped BiCuSeO[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 708: 955–960.
- [8] LIU Yao-chun, ZHENG Yuan-hua, ZHAN Bin, et al. Influence of Ag doping on thermoelectric properties of BiCuSeO[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(2): 845–849.
- [9] LI Jing, SUI Jie-he, BARRETEAU C, et al. Thermoelectric properties of Mg doped p-type BiCuSeO oxyselenides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 551: 649–653.
- [10] ANDREI N, ILLIA S, EVGENY K, et al. Ultrafast synthesis of Pb-doped BiCuSeO oxyselenides by high-energy ball milling[J]. *Materials Letters*, 2020, 262: 127184.
- [11] HSIAO Chun-lung, QI Xiao-ding. The oxidation states of elements in pure and Ca-doped BiCuSeO thermoelectric oxides[J]. *Acta Materialia*, 2016, 102: 88–96.
- [12] FENG Dan, ZHENG Feng-shan, WU Di, et al. Investigation into the extremely low thermal conductivity in Ba heavily doped BiCuSeO[J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 167–174.
- [13] 康慧君, 张校影, 王燕遐, 等. 变价稀土元素 Eu 掺杂 BiCuSeO 热电性能的研究[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(25): 85–90.
- KANG Hui-jun, ZHANG Xiao-ying, WANG Yan-ya, et al. Study on thermoelectric properties of EU-doped BiCuSeO variable valence Rare earth element[J]. *Chinese Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(25): 85–90.
- [14] KANG Hui-jun, ZHANG Xiao-ying, WANG Yan-xia, et al. Enhanced thermoelectric performance of variable-valence element Sm-doped BiCuSeO oxyselenides[J]. *Materials Research Bulletin*, 2020, 126: 110841.
- [15] 李金玲. 变价稀土元素 Yb 掺杂协同优化 BiCuSeO 微结构及热电性能[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- LI Jin-ling. Collaborative optimization of microstructure and thermoelectric properties of variable valence rare earth element Yb doping[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [16] NOVITSKII A, GUÉLOU G, MOSKOVSKIKH D, et al. Reactive spark plasma sintering and thermoelectric properties of Nd-substituted BiCuSeO oxyselenides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 785: 96–104.
- [17] FENG Bo, LI Guang-qiang, HU Xiao-ming, et al. Improvement of thermoelectric performance in BiCuSeO oxide by Ho doping and band modulation[J]. *Chinese Physics Letters*, 2020, 37(3): 037201.
- [18] FENG Bo, LI Guang-qiang, PAN Zhao, et al. Effect of Ba and Pb dual doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO ceramics[J]. *Data in Brief*, 2018, 21: 86–87.
- [19] FENG Bo, LI Guang-qiang, PAN Zhao, et al. Effect of synthesis processes on the thermoelectric properties of BiCuSeO oxyselenides[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 754: 131–138.
- [20] LI Fu, ZHENG Zhuang-hao, CHANG Yi, et al. Synergetic tuning of the electrical and thermal transport properties via Pb/Ag dual doping in BiCuSeO[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(49): 45737–45745.
- [21] LIU Yong, ZHU Ying-cai, LIU Wei-shu, et al. Synergetic tuning of electrical/thermal transport via dual-doping in $\text{Bi}_{0.96-x}\text{Mg}_x\text{Pb}_{0.06}\text{CuSeO}$ [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2019, 102(4): 1541–1547.
- [22] LIU Y, ZHAO L D, LIU Y, et al. Remarkable enhancement in thermo-electric performance of BiCuSeO by Cu deficiencies[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(50): 1541–1547.

- 20112–20115.
- [23] LI Zhou, XIAO Chong, FAN Shao-juan, et al. Dual vacancies: An effective strategy realizing synergistic optimization of thermoelectric property in BiCuSeO[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(20): 6587–6593.
- [24] FENG Bo, LI Guang-qiang, HU Xiao-ming, et al. Enhancement of thermoelectric performances of BiCuSeO through Y doping and grain refining[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020, 31(6): 4915–4923.
- [25] PEI Y L, WU H, WU D, et al. High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through. 3D modulation doping[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(39): 13902–13908.
- [26] BHASKAR A, LAI R T, CHANG K C, et al. High thermoelectric performance of BiCuSeO prepared by solid state reaction and sol-gel process[J]. Scripta Mater., 2017, 134: 100–104.
- [27] WU J, LI F, WEI T R, et al. Mechanical alloying and spark plasma sintering of BiCuSeO oxyselenide: Synthesis process and thermoelectric properties[J]. J Am Chem Soc, 2016, 99: 507–514.
- [28] FAROOQ M U, BUTT S, GAO K W, et al. Improved thermoelectric performance of BiCuSeO by Ag substitution at Cu site[J]. J Alloys Compd, 2017, 691: 572–577.
- [29] WEN Q, CHANG C, PAN L, et al. Enhanced thermoelectric performance of BiCuSeO by increasing Seebeck coefficient through magnetic ion incorporation[H]. J Mater Chem A, 2017, 5: 13392–13399.
- [30] LEI Ying, GAO Wen-sheng, ZHENG Rui, et al. Rapid synthesis, microstructure, and thermoelectric properties of skutterudites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 537–542.
- [31] LEI Ying, GAO Wen-sheng, ZHENG Rui, et al. Ultrafast synthesis of Te-doped CoSb₃ with excellent thermoelectric properties[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(6): 4477–4485.
- [32] LI Yu, CHENG Cheng, LEI Ying, et al. Ultra-fast preparation of high-performance thermoelectric bulk TiNiSb_{0.05}Sn_{0.95} by microwave synthesis[J]. Dalton Transactions, 2017, 46: 33–38.
- [33] LI Fu, LI Jing-feng, ZHAO Li-dong, et al. Polycrystalline BiCuSeO oxide as a potential thermoelectric material[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 7189–7193.

Microwave ultra-fast synthesis and influence of Bi/Cu vacancies on electrical transport properties of BiCuSeO oxyselenides

LI Yu, YANG Hao-yue, ZHENG Rui, LEI Ying, JIANG Xiao-wu, GU Jun

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, China)

Abstract: The series of oxyselenides thermoelectric compounds $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ and $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ ($x, y=0, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) were successfully synthesized in 4 min *via* microwave heating for the first time, and the corresponding bulks were subsequently fabricated with spark plasma sintering at 650 °C for 5 min. The phase composition, microstructure and electrical transport properties were investigated. The analysis of XRD patterns show that the diffraction peaks for all samples are matching to tetragonal BiCuSeO standard card. However, some samples contain small amounts of impurities. The analysis of microstructure shows that the grains of samples with vacancy show needle-like and strip-like, with average grain sizes of about 2–4 μm . The analyses of electrical transport properties show that the Seebeck coefficients of samples with vacancy are slightly lower than that of non-vacancy BiCuSeO, nevertheless, the vacancy treatment significantly improves the conductivity. Bi vacancy concentration has an irregular influence on the resistivity of $\text{Bi}_{1-x}\text{CuSeO}$ samples, and the resistivity of $\text{BiCu}_{1-y}\text{SeO}$ samples decrease regularly with the increase of Cu vacancy concentration, respectively. In general, the vacancy treatment can greatly improve the comprehensive electrical performance, namely, enhance the power factor, the maximum power factors for $\text{Bi}_{0.96}\text{CuSeO}$ and $\text{BiCu}_{0.95}\text{SeO}$ are 395.1 and 481.5 $\mu\text{W}/(\text{K}^2\cdot\text{m})$, respectively, which are 2.1 times and 2.5 times compared to that of the non-vacancy BiCuSeO.

Key words: BiCuSeO; microwave synthesis; Bi/Cu vacancy; resistivity; power factor

Foundation item: Projects(51974005, 51574134) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2020-02-27; **Accepted date:** 2020-08-17

Corresponding author: LEI Ying; Tel: +86-18755589227; E-mail: leiyingahut@163.com

(编辑 李艳红)