

异层等价离子双掺杂策略优化 BiCuSeO 的热电性能

李 周¹, 肖 翀²

(中国科学技术大学 1. 化学与材料科学学院; 2. 微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘 要: 选取 BiCuSeO 双亚层超晶格热电材料为研究对象, 通过 La、Ag 单掺杂和双掺杂两种方式等价取代 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 亚层和 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 亚层中的 Bi、Cu 位点, 并对其热电输运性能和缺陷调控机理进行研究, 结果发现: La-Ag 双掺杂可以结合两种单掺杂的优势, 在适度提升载流子浓度的同时保持与纯样相当的载流子迁移率, 从而使电导率得到大幅度的提升。与此同时, La-Ag 双掺杂可以引发能带收敛效应, 有助于同步获得较高的载流子迁移率和 Seebeck 系数, 最终使 PF 得到了优化; 另一方面, 由于点缺陷对载热声子的强烈散射作用, 样品的晶格热导率和总热导率进一步降低, 使最终 ZT 值也得到了优化。结果, La-Ag 双掺杂样品的 ZT 值在 755 K 下达到 0.46, 高于原始纯样 ($ZT=0.27$) 和单掺杂样品。该项研究表明 La、Ag 异层等价双掺杂策略可以实现 BiCuSeO 热电输运参数的协同调控与优化。

关 键 词: 异层双掺杂; BiCuSeO; 热电性能; 电热输运; 协同调控

中图分类号: O472 文献标识码: A

Optimizing Electrical and Thermal Transport Property in BiCuSeO Superlattice via Heterolayer-isovalent Dual-doping Approach

LI Zhou¹, XIAO Chong²

(1. School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Taking the dual-sublayer BiCuSeO superlattice thermoelectric material as an object, equivalent mono- and dual-doped samples were prepared by substitution of Bi and Cu atoms in the corresponding $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ sublayer and $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ sublayer with isovalent La and Ag atoms. Their thermoelectric properties and the defect modulation mechanism were studied. The results showed that La-Ag dual-doped sample could combine the advantages of mono-doped samples to achieve an relative high carrier mobility while moderately increasing the carrier concentration, thereby maximizing the electrical conductivity. At the same time, it can also induce a potential band convergence effect, achieving the low average band effective mass and high density of states effective mass at the same time, which finally endowed $\text{Bi}_{0.98}\text{La}_{0.02}\text{Cu}_{0.98}\text{Ag}_{0.02}\text{SeO}$ with simultaneous high carrier mobility and Seebeck coefficient, as well as the optimized power factor ($PF=\sigma S^2$). On the other hand, due to the strong point defect scattering on the heat-carrying phonons, the lattice and total thermal conductivities of these isovalent doped samples were further reduced, which finally optimized the figure of merit (ZT). As a result, a high ZT value of 0.46 was achieved at 755 K in the La-Ag

收稿日期: 2018-07-04; 收到修改稿日期: 2018-11-28

基金项目: 中国博士后科学基金(2017M620261); 博士后创新人才支持计划(BX201700217); 中央高校基本科研业务费专项资金(WK2060190090); 国家自然科学基金(21622107, 21805269)

Project funded by China Postdoctoral Science Foundation (2017M620261); National Postdoctoral Program for Innovative Talents (BX201700217); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (WK2060190090); National Natural Science Foundation of China (21622107, 21805269)

作者简介: 李 周(1990-), 男, 博士. E-mail: liz1990@ustc.edu.cn

通讯作者: 肖 翀, 教授. E-mail: cxiao@ustc.edu.cn

dual-doped sample, which was superior to that of the pristine sample (0.27 at 755 K) as well as the mono-doped counterparts. Present work demonstrates that heterolayer-isovalent dual-doping with La/Ag equivalent atoms in BiCuSeO can synergistically modulate its thermoelectric transport parameters with significantly improved thermoelectric performance.

Key words: heterolayer dual-doping; BiCuSeO; thermoelectric property; electrical-thermal transport; synergistic modulation

日渐严重的环境污染和不断增长的能源需求引起了人们对新型可替代绿色能源的兴趣和探索。与此同时,改进现有供能技术,提高能源利用率也变得更加重要^[1-4]。面对上述问题,热电材料因能够在无任何副产物的前提下实现热能和电能的可逆转化而受到广泛关注和研究^[5-6]。通常采用一个无量纲的 ZT 来评价材料的热电性能,且 ZT 值越大,热电器件的能量转换效率越高。 ZT 定义为: $ZT = S^2 \sigma T / \kappa_{\text{total}}$, 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ_{total} 为总热导率($\kappa_{\text{total}} = \kappa_l + \kappa_e$, 由晶格热导率 κ_l 和电学热导率 κ_e 两部分构成^[7]), T 为绝对温度。由公式可见,在一个材料中同时实现高 S 、高 σ 和低 κ_{total} 是获得高 ZT 值热电材料的关键。但是玻尔兹曼输运理论表明,决定 ZT 的三个参数不是独立的,存在两组内在的反向耦合关系,它们之间通过能带结构、声子谱等更本征的材料特性关联在一起,从而限制了热电材料 ZT 值的提高^[8-10]。因此,如何通过对材料电声结构与输运行为的协同调控来实现热电三参数的协同优化一直以来都是热电领域的核心科学问题^[11-12]。

针对上述问题,寻求具有本征弱耦合输运性能的新型热电材料体系一直是一个重要的研究方向。其中,超晶格热电材料因其较大的本征 Seebeck 系数和较低的晶格热导率而进入研究人员的视野^[13-15]。在该类化合物中,系列理论和实验研究表明:超晶格材料特有的亚层堆叠结构使得载流子被限制在二维方向上传输,形成所谓的二维电子气,使其具有本征较大的 Seebeck 系数^[8,14-15]。另一方面,化学键强度的分级特性以及亚层界面、层间界面、晶界等丰富界面的声子散射作用也使得这类材料具有本征较低的晶格热导率^[16]。在诸多超晶格热电材料中,BiCuSeO 基双亚层体系是近年来研究较为广泛的超晶格热电体系之一^[17-21],在其晶格中, $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 亚层和 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 亚层沿 c 轴方向交替堆叠形成如图 1 所示的结构,并赋予其独特的输运特性。例如, $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 亚层是主要的导电通道,称为导电层,可以用于电学性能的调控; $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 亚层为非导电层(绝缘层),可以有效用于热导率的调控。与此同时,它还可以通过层间电荷转移的方式提供载流子进入导电层^[20]。利用这种导电层和绝缘层相互隔离的特

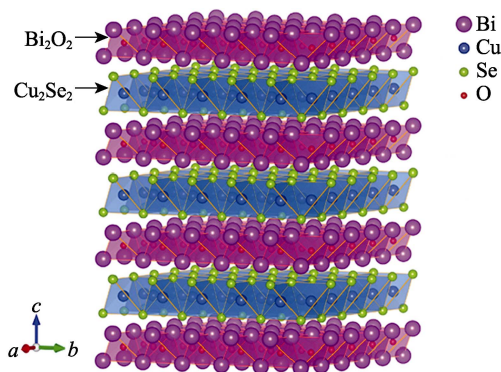


图1 ZrSiCuAs 型四方 BiCuSeO 的晶体结构示意图^[16]

Fig. 1 Crystal structure of BiCuSeO with ZrSiCuAs-type tetragonal structure^[16]

性,有望通过在相应亚层功能区针对性引入缺陷调控其相应的输运参数,从而实现电和热输运性质的协同优化。

基于上述研究背景,本工作通过 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 亚层和 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 亚层的单掺杂和异层双掺杂探究不同掺杂对相应功能区输运性能以及最终热电性能的影响。实验采用等价掺杂以最大程度保持这种超晶格结构所带来的特殊电子结构。通过实验探索,在 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 亚层中采用重元素的 La 取代部分 Bi(掺杂 2mol%),以期降低晶格热导率;在 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 亚层中采用 Ag 取代部分 Cu(掺杂 2mol%),以期提高其电导率;最后又在两个亚层中同时掺杂 La 和 Ag,以期结合二者的优势,实现 BiCuSeO 热电性能的协同调控与优化,并试图在超晶格热电体系中发展异层等价双掺杂的实验策略。

1 实验方法

1.1 材料制备

实验采用一步真空固相合成法制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ ($x=0, 0.02; y=0, 0.02$)。首先按化学计量比称量相应原料(Bi_2O_3 粉(99%), La_2O_3 粉(99.99%), Bi 粉(99.99%), Cu 粉(99.7%), Ag 粉(99.9%), Se 粉(AR)), 研磨均匀后真空封装于石英管中,然后将石英管置于管式炉中按设定程序进行固相烧结反应。反应程序为:以 5 K/min 速率升温到 300 °C,保

温 12 h; 然后继续以相同升温速率升温至 650 °C, 保温 9 h; 随后以 2 K/min 速率冷却至室温。反应所得的块状产物经研钵充分研磨至精细的粉末后待用。最后, 利用真空热压炉将上述粉末在 600 °C, 60 MPa 条件下保温保压 30 min, 真空热压为 $\phi 16 \text{ mm} \times 2.5 \text{ mm}$ 的圆片待用。

1.2 材料表征与性能测试

采用 Philips χ' Pert PRO SUPER X 射线衍射仪表征产物的物相结构; 采用 JEOL JSM-6700 扫描电子显微镜观察产物的形貌; 采用 FET Sirion200 肖特基场发射扫描电子显微镜获得样品的 EDS 能谱及元素面分布 mapping 信息; 通过 JEOL ARM-200F 球差校正扫描一透射电子显微镜进行产物的 HRTEM 表征。在 QD PPMS-9T 物理性能测试系统上测量样品的室温 Hall 系数 R_H , 并据此计算样品的载流子浓度 n 和迁移率 μ 。将热压得到的块体切割、打磨成一定尺寸的长条和圆片用于热电性能的测试: 采用 ULVAC-RIKO ZEM-3 电导率和 Seebeck 系数测量系统测量电导率和 Seebeck 系数, 样品尺寸为 $10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$; 采用 LFA 457 激光热导仪测量热扩散系数 D 和比热 C_p , 并根据公式 $\kappa = D\rho C_p$ 计算样品的热导率, 样品尺寸为 $\phi 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 。采用 CASTEP 程序的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) GGA 软件包, 以 $3 \times 3 \times 1$ 大小的超胞计算 BiCuSeO 的能带结构。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

通过 XRD、SEM、HRTEM 等表征样品 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ ($x=0, 0.02$; $y=0, 0.02$) 的物相和形貌信息, 结果如图 2 所示。图 2(a) 为样品的 XRD 图谱, 与四方相 BiCuSeO (JCPDS 45-0296, 晶胞参数为 $a=b=0.393 \text{ nm}$, $c=0.893 \text{ nm}$) 的标准衍射图谱相吻合, 在仪器检测限内没有出现明显杂质峰, 表明产物的物相较纯, 也说明 La、Ag 原子成功进入 BiCuSeO 的晶格中, 没有引起其晶格结构的改变。图 2(b) 为 BiCuSeO 纯样的 SEM 照片, 由图可见样品呈片状形貌, 横向尺寸在 $10 \mu\text{m}$ 量级, 厚度约 $1 \mu\text{m}$, 与其层状晶体结构相符。图 2(c)~(d) 为样品的 HRTEM 照片和相应的选区电子衍射 (SAED) 花样, 从图 2(c) 中可以看到明暗交替的晶格条纹, 说明产物结晶性较好; 条纹间距约为 0.895 nm , 与 BiCuSeO (001) 晶面间距相符。图 2(d) 中的近邻衍射斑点对应于 BiCuSeO 的 (100) 和 (001) 晶面, 与图 2(c) 结论一致, 同时说明此衍射面对应 [010] 晶带轴。

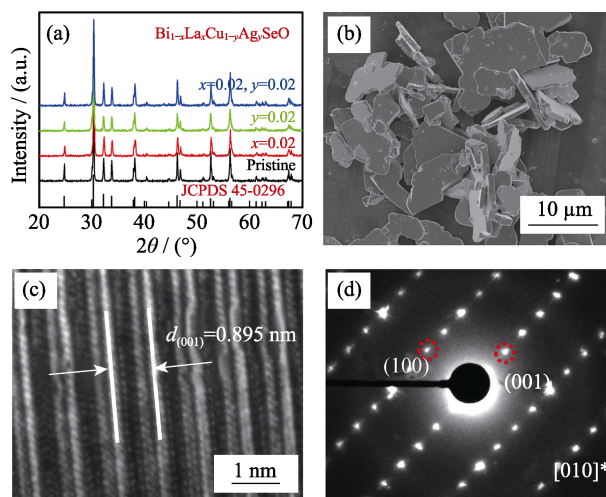


图 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 样品的 XRD 图谱(a), BiCuSeO 样品的 SEM 照片(b), 沿 [010] 方向的 HRTEM 照片(c) 及选区电子衍射花样(d)

Fig. 2 XRD patterns for $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ samples (a); SEM image (b), [010] HRTEM image (c) and SAED pattern (d) of pristine BiCuSeO

对热压后的 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 块体进行 EDS 元素分析以探究 La、Ag 掺杂元素的含量和分布情况。元素定量分析结果显示: 在相应掺杂样品中检测到了 La、Ag 元素, 其中 La 含量约为 1.5 mol%, Ag 含量约为 1.0 mol%, 均低于理论含量 2 mol%, 分析认为可能存在两种原因: 一方面, 由于空气中氧的影响, 测试结果中的 O 含量整体偏高, 在一定程度上降低了掺杂元素的相对含量; 另一方面, 制备和热压过程中也会存在部分元素损失, 导致其含量低于理论值。图 3 给出了 La-Ag 双掺杂样品的元素面分布 mapping 图像, 可以看到在观察分析范围内所有元素均匀分布, 无富集或偏析现象, 进一步表明产物物相较纯, La、Ag 原子成功掺入 BiCuSeO 的晶格中。

2.2 电、热输运性能分析

样品在 300~755 K 温度区间内的电学输运性能测试结果如图 4 所示。图 4(a) 为 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 样品的电导率随温度变化关系图, 由图可见, 在整个测试温度范围内, 所有样品的电导率基本上随温度的升高而增大, 呈现出半导体性导电行为。在四个样品中, BiCuSeO 纯样的电导率最低, 300 K 时仅有 $400 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 这主要受限于其本征较低的载流子浓度 ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 图 4(d))。引入 La、Ag 掺杂之后, 所有掺杂样品的电导率都有所优化, 其中以 La-Ag 双掺杂样品的提升幅度最大, 其 300 K 时电导率为 $1200 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 比纯样提高了近 2 倍。为了深入探究电导率优化的内在原因, 通过 Hall 系数测试得到了样品 300 K 下的载流子浓度和迁移率信息, 如图 4(d)

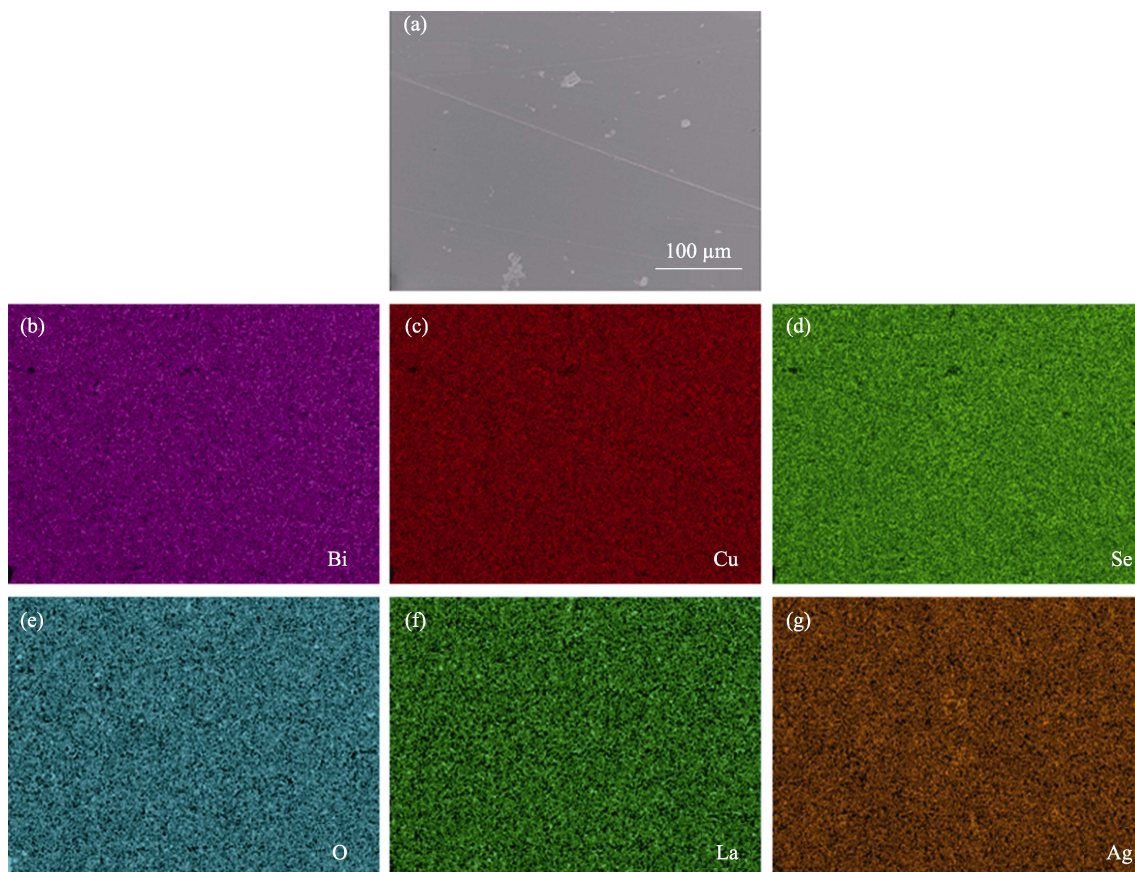
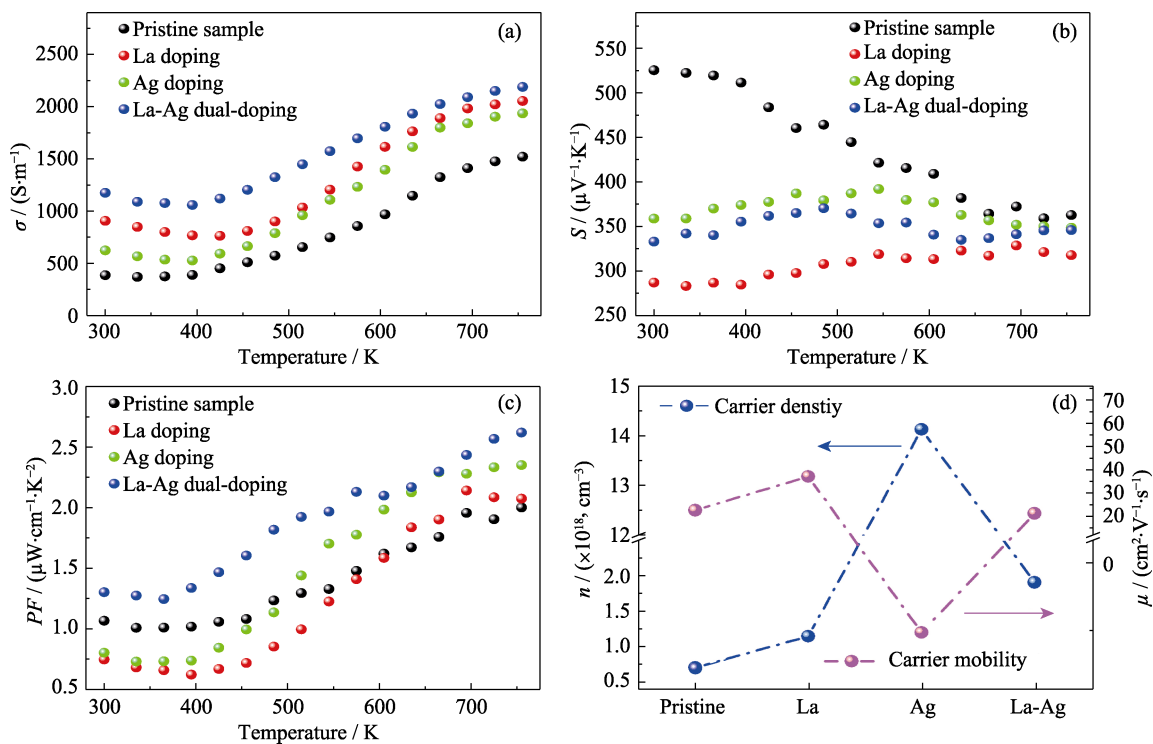


图 3 La-Ag 双掺杂样品的元素面分布 mapping 图像

Fig. 3 Element mapping of La-Ag dual-doping sample

图 4 Bi_{1-x}La_xCu_{1-y}Ag_zSeO 样品的电导率(a), Seebeck 系数(b)和热电功率因子 PF (c)随温度变化关系图; (d) 300 K 下载流子浓度 n 和迁移率 μ 对比图Fig. 4 Temperature-dependent electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b) and power factor of Bi_{1-x}La_xCu_{1-y}Ag_zSeO samples; (d) Carrier concentration and mobility at 300 K

所示。实验发现,相比纯样,La 单掺杂可以提高迁移率,但对载流子浓度提升幅度较小。相反,Ag 单掺杂虽然可以大幅提高载流子浓度,但同时也会严重降低样品的迁移率。而 La-Ag 双掺杂则结合上述二者的优势,在适度提升载流子浓度的前提下保持与纯样相当的载流子迁移率,因而使电导率得到最大幅度的提升,高于纯样和单掺杂样品。

图 4(b)为 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 样品的 Seebeck 系数随温度变化关系图,由图可见,当引入 La、Ag 掺杂之后,由于载流子浓度的提高(图 4(d))有降低 Seebeck 系数的反向耦合作用,所有掺杂样品的 Seebeck 系数均低于纯样,但仍然保持了较高的数值。例如 Ag 单掺杂样品的 Seebeck 系数在整个温度区间约为 $350\sim 395\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 优于大多数的热电材料体系^[22-25]。图 4(c)为样品的 PF 随温度变化关系图,可以看到 La、Ag 单掺杂样品的 PF 改善效果并不明显,在低温时,二者的 PF 低于原始纯样,但随着温度升高,掺杂样品的电导率大幅提高(图 4(a)),最终使 La、Ag 单掺杂样品的 PF 得到了小幅提升。而 La-Ag 双掺杂样品由于显著提高的电导率以及相对较大的 Seebeck 系数,其 PF 在整个测试温度范围内相比纯样和单掺杂样品都有明显的优化。

样品在 $300\sim 755\ \text{K}$ 温度区间内的热学输运性能测试结果如图 5 所示。图 5(a)为 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$

样品的总热导率随温度变化关系图,由图可见,在整个测试温度范围内,所有样品的总热导率均随温度的升高而增大,说明三声子散射模式占据主导作用^[16]。在四个样品中, BiCuSeO 纯样的总热导率最低, $755\ \text{K}$ 时仅有 $0.55\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这主要受益于其低的杨氏模量和弱的层间结合力^[18]。当引入 La、Ag 掺杂之后,由于掺杂原子所引起质量波动对载热声子有强烈的散射,样品的热导率进一步降低。其中, La-Ag 双掺杂样品中的声子散射作用更强,对热导率的降低效果更明显,其在 $755\ \text{K}$ 下的总热导率仅有 $0.43\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。根据 Wiedemann-Franz 定律^[26] $\kappa_e = L\sigma T$ 以及 $\kappa_l = \kappa_{\text{total}} - \kappa_e$, 取 L 为最大值 $2.45 \times 10^{-8}\ \text{W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$, 估算了样品的电学热导率及晶格热导率。图 5(b)为二者随温度变化关系图,可以看到,晶格热导率与总热导率呈现相似的变化趋势,而电学热导率保持与电导率类似的趋势,且占总热导率比例较低($<10\%$, 图 5(c))。

基于上述电、热输运性能测试的结果,计算了最终的热电 ZT 值,如图 5(d)所示。可以看到,所有样品的 ZT 值都随着随温度升高而增大。在整个测试温度范围内, La-Ag 双掺杂样品由于其最高的 PF 和最低的热导率,在所有样品表现出最高的 ZT 值。 $755\ \text{K}$ 下其 ZT 值为 0.46 , 高于纯样和单掺杂样品,且相比于原始纯样($ZT=0.27$)提高了约 70% 。

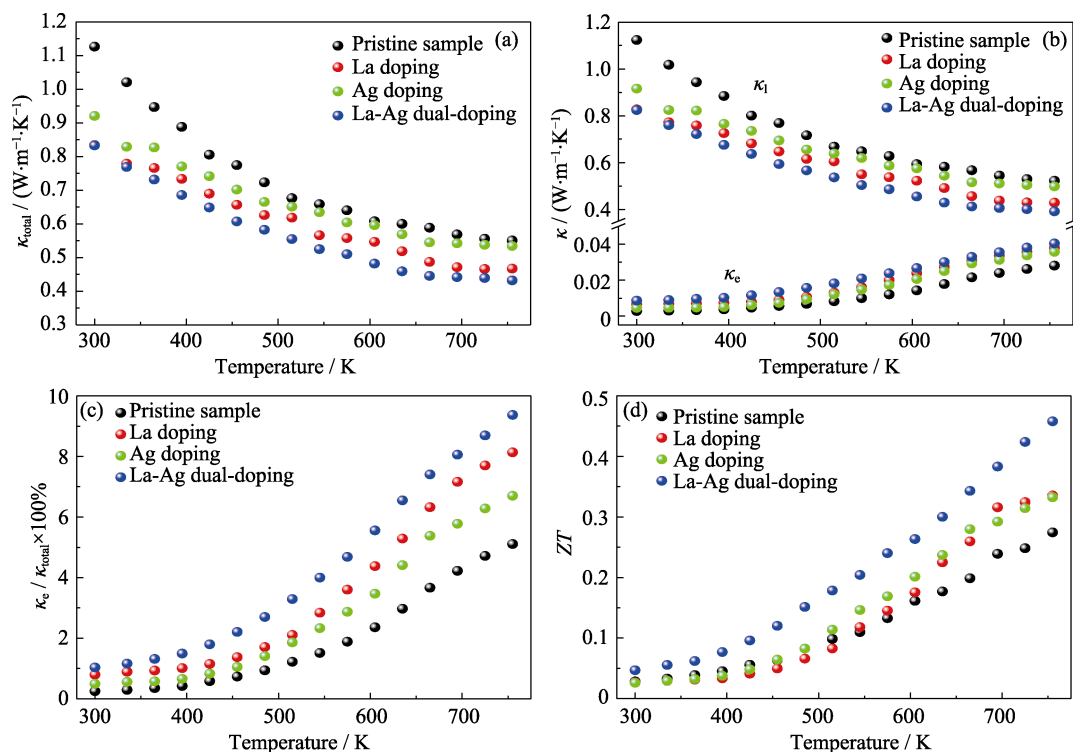


图 5 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 样品的总热导率(a), 电学热导率和晶格热导率(b), 电学热导率占总热导率百分比(c)以及热电 ZT 值(d)随温度变化关系图

Fig. 5 Temperature-dependent total thermal conductivity (a), electrical and lattice thermal conductivities (b), percentage of electrical thermal conductivity (c) and dimensionless thermoelectric figure of merit (d) for $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ samples

2.3 缺陷调控机理研究

为了深入了解缺陷调控输运性能的内在机理,对 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 样品的能带结构进行了计算(图6(a)),结果发现,La、Ag掺杂后的能带结构相比于纯样没有明显变化,但带隙计算结果表明,La掺杂后禁带宽度增大,Ag掺杂后禁带宽度减小,而La-Ag双掺杂后禁带宽度仍然增大,但是增加幅度较La单掺杂时小。采用紫外-可见吸收光谱测量样品的光学吸收带隙,实测结果与计算值一致(图6(b))。分析BiCuSeO的能带结构,发现这种带隙增大有助于实现能带收敛效应。BiCuSeO的能带在低于价带顶的地方还存在一个能量较小的轻带(能带有效质量相对价带顶较小)。当带隙增大时,轻带与价带顶(重带)相互靠近直至发生能带收敛(见图6(c)示意图)^[27],使简并度 N_v 增大。这种能带收敛现象在 PbTe ^[28]、 SnTe ^[29-30]等具有双价带结构的物质中较为常见。

当BiCuSeO发生能带收敛时,由于轻、重带一同参与电学输运过程,平均能带有效质量 m_b^* 降低,使迁移率 $\mu = e\tau/m_b^*$ 增大;另一方面,总的态密度有

效质量 $m^* = N_v^{2/3} m_b^*$ 可以随着 N_v 的增大而增大,导致相同载流子浓度条件下的Seebeck系数也会增大,从而实现 μ 和 S 的同步提升。在本工作中,La单掺杂可以提高迁移率,但对载流子浓度提升幅度较小。而Ag单掺杂虽然可以大幅提高载流子浓度,但由于损坏了“-Se-Cu-Se-”导电通道,导致掺杂样品的迁移率下降较为明显。La-Ag双掺杂则结合二者的优势,在适度提升载流子浓度的同时保持与纯样相当的载流子迁移率,因而使电导率得到更大幅度的提升;同时还由于潜在的能带收敛效应保持了较大的Seebeck系数,因而获得了最高的 ZT 值。

3 结论

研究选取BiCuSeO超晶格热电材料为研究对象,借助其独特的层状结构,通过La、Ag单掺杂和双掺杂两种方式等价取代 $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ 亚层和 $[\text{Cu}_2\text{Se}_2]^{2-}$ 亚层中的Bi、Cu位点,并对其热电输运性能和缺陷调控机理进行了研究,得到的主要结论如下:

1) La单掺杂可以提高迁移率,但对载流子浓度

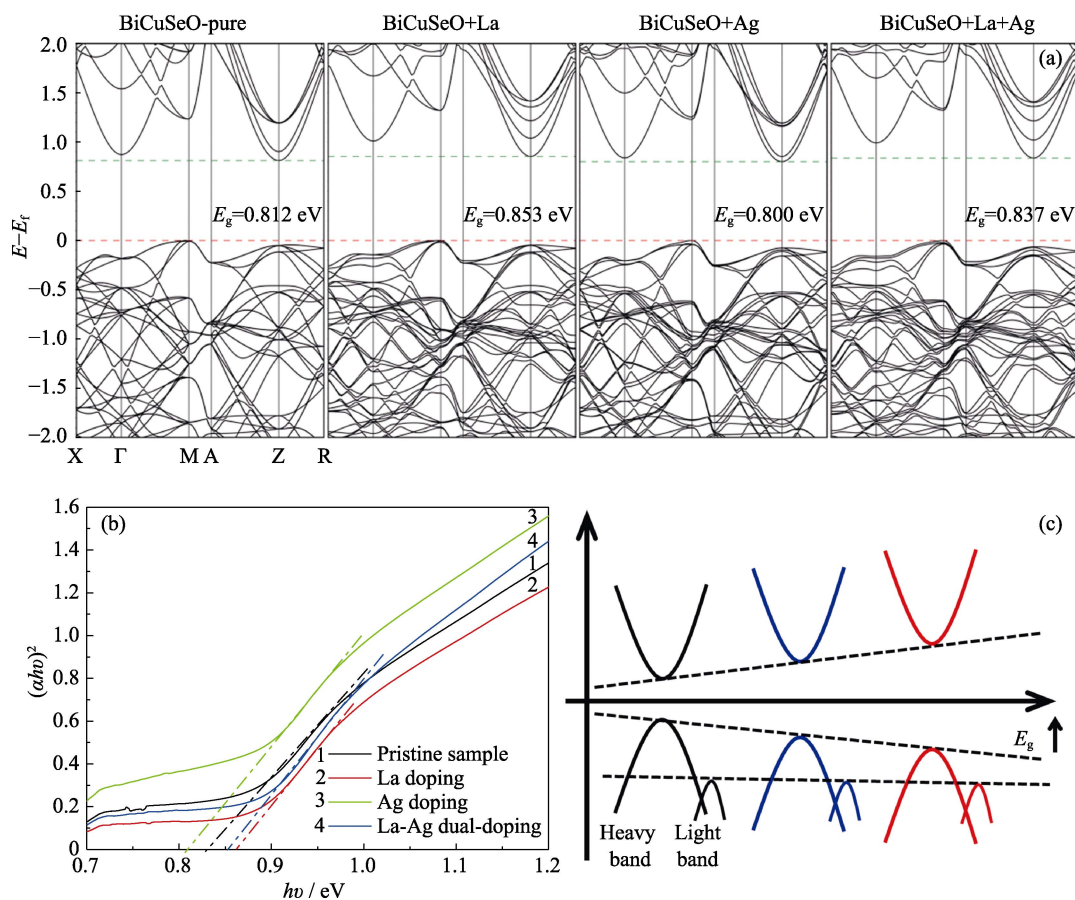


图6 $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ 样品的电子能带结构图(a),吸收光谱(b)以及BiCuSeO带隙增大后轻、重价带靠近的示意图(c)

Fig. 6 Electrical band structure (a) and UV-Vis absorption spectra(b) of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Cu}_{1-y}\text{Ag}_y\text{SeO}$ samples, (c) Schematic representation of the convergence of heavy-light bands

提升幅度较小;而 Ag 单掺杂虽然可以大幅提高载流子浓度,但也会严重损害迁移率。La-Ag 双掺杂则结合二者的优势,在适度提升载流子浓度的前提下保持与纯样相当的载流子迁移率,因而使电导率得到更大幅度的提升,同时还由于潜在的能带收敛效应保持了较大的 Seebeck 系数,使 PF 得到了优化。

2) 由于点缺陷对载热声子的强烈散射作用,掺杂样品的热导率进一步降低,使最终 ZT 值也得到了优化。其中,La-Ag 双掺杂样品中的声子散射作用最强,对热导率的降低效果更明显,使其在所有样品表现出最高的 ZT 值。755 K 时其 ZT 值为 0.46,相比于原始纯样($ZT=0.27$)提高了约 70%。

3) 该项研究表明 La、Ag 异层等价双掺杂策略可以实现 BiCuSeO 热电输运参数的协同调控与优化,同时这种具有亚层结构单元的超晶格材料也为发展异层等价离子双掺杂的优化策略提供了理想的实验平台。

参考文献:

- [1] DRESSELHAUS M S, THOMAS I L. Alternative energy technologies. *Nature*, 2001, **414**(6861): 332–337.
- [2] CHU S, MAJUMDAR A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future. *Nature*, 2012, **488**(7411): 294–303.
- [3] ARMSTRONG R C, WOLFRAM C, DE JONG K P, *et al.* The frontiers of energy. *Nat. Energy*, 2016, **1**(1): 15020.
- [4] ZEIER W G, SCHMITT J, HAUTIER G, *et al.* Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry. *Nat. Rev. Mater.*, 2016, **1**(6): 16032–1–10.
- [5] RULL-BRAVO M, MOURE A, FERNANDEZ J F, *et al.* Skutterudites as thermoelectric materials: revisited. *RSC Adv.*, 2015, **5**(52): 41653–41667.
- [6] FITRIANI, OVIK R, LONG B D, *et al.* A review on nanostructures of high-temperature thermoelectric materials for waste heat recovery. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2016, **64**: 635–659.
- [7] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**(46): 8616–8639.
- [8] XIAO C, LI Z, LI K, *et al.* Decoupling interrelated parameters for designing high performance thermoelectric materials. *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**(4): 1287–1295.
- [9] URBAN J J. Prospects for thermoelectricity in quantum dot hybrid arrays. *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**(12): 997–1001.
- [10] BEEKMAN M, MORELLI D T, NOLAS G S. Better thermoelectrics through glass-like crystals. *Nat. Mater.*, 2015, **14**(12): 1182–1185.
- [11] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [12] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chem. Rev.*, 2016, **116**(19): 12123–12149.
- [13] HICKS L D, DRESSELHAUS M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(19): 12727–12731.
- [14] OHTA H, KIM S W, MUNE Y, *et al.* Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. *Nat. Mater.*, 2007, **6**(2): 129–134.
- [15] SUN Y, CHENG H, GAO S, *et al.* Atomically thick bismuth selenide freestanding single layers achieving enhanced thermoelectric energy harvesting. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(50): 20294–20297.
- [16] LIU Y, ZHAO L D, LIU Y, *et al.* Remarkable enhancement in thermoelectric performance of BiCuSeO by Cu deficiencies. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**(50): 20112–20115.
- [17] ZHANG X, CHANG C, ZHOU Y, *et al.* BiCuSeO thermoelectrics: an update on recent progress and perspective. *Materials*, 2017, **10**(2): 198.
- [18] ZHAO L D, HE J, BERARDAN D, *et al.* BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(9): 2900–2924.
- [19] LI J, SUI J, PEI Y, *et al.* A high thermoelectric figure of merit $ZT>1$ in Ba heavily doped BiCuSeO oxyselenides. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(9): 8543–8547.
- [20] LI Z, XIAO C, FAN S, *et al.* Dual vacancies: an effective strategy realizing synergistic optimization of thermoelectric property in BiCuSeO. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(20): 6587–6593.
- [21] LIU Y, ZHAO L D, ZHU Y, *et al.* Synergistically optimizing electrical and thermal transport properties of BiCuSeO via a dual-doping approach. *Adv. Energy Mater.*, 2016, **6**(9): 1502423–1–9.
- [22] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, *et al.* Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, **321**(5888): 554–557.
- [23] XIAO C, XU J, CAO B, *et al.* Solid-solutioned homojunction nanoplates with disordered lattice: a promising approach toward “phonon glass electron crystal” thermoelectric materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**(18): 7971–7977.
- [24] WU H J, ZHAO L D, ZHENG F S, *et al.* Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit $ZT>2$ in phase-separated PbTe_{0.7}S_{0.3}. *Nat. Commun.*, 2014, **5**: 4515–1–9.
- [25] ZHAO L D, ZHANG X, WU H, *et al.* Enhanced thermoelectric properties in the counter-doped SnTe system with strained endotaxial SrTe. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(7): 2366–2373.
- [26] MAHAN G D, BARTKOWIAK M. Wiedemann–Franz law at boundaries. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**(7): 953–954.
- [27] LIU Y, DING J, XU B, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of La-doped BiCuSeO by tuning band structure. *Appl. Phys. Lett.*, 2015, **106**(23): 233903–1–5.
- [28] PEI Y, SHI X, LALONDE A, *et al.* Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473**(7345): 66–69.
- [29] BANIK A, SHENOY U S, ANAND S, *et al.* Mg alloying in SnTe facilitates valence band convergence and optimizes thermoelectric properties. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(2): 581–587.
- [30] TAN G, SHI F, HAO S, *et al.* Codoping in SnTe: enhancement of thermoelectric performance through synergy of resonance levels and band convergence. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**(15): 5100–5112.