

In_{1+x}Te化合物的结构及热电性能研究

范人杰 江先燕 陶奇睿 梅期才 唐颖菲 陈志权 苏贤礼 唐新峰

Structure and thermoelectric properties of In_{1+x}Te compounds

Fan Ren-Jie Jiang Xian-Yan Tao Qi-Rui Mei Qi-Cai Tang Ying-Fei Chen Zhi-Quan Su Xian-Li
Tang Xin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 137102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210041

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210041>

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

抗坏血酸后处理化学气相法制备的聚3,4-乙撑二氧噻吩薄膜及其热电性能

Effects of ascorbic acid post-treatment on thermoelectric properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) thin films by a vapor phase polymerization

物理学报. 2020, 69(14): 147201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200431>

高压烧结制备Tb掺杂n型(Bi_{1-x}Tb_x)₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of (Bi_{1-x}Tb_x)₂(Te_{0.9}Se_{0.1})₃ fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

铜掺杂Cu₂SnSe₄的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu₂SnSe₄ compounds

物理学报. 2020, 69(24): 247102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861>

多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

物理学报. 2019, 68(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191276>

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, 66(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.247202>

Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7}掺杂Ag和Li的热电性能对比

Comparative study of thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} doped by Ag or Li

物理学报. 2019, 68(11): 117201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190247>

In_{1+x}Te 化合物的结构及热电性能研究*

范人杰¹⁾ 江先燕²⁾ 陶奇睿¹⁾ 梅期才¹⁾ 唐颖菲³⁾
 陈志权²⁾ 苏贤礼^{1)†} 唐新峰^{1)‡}

1) (武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

3) (武汉理工大学材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

(2021 年 1 月 7 日收到; 2021 年 3 月 13 日收到修改稿)

InTe 化合物中 In⁺的孤对电子引发的晶格非谐性振动使得其具有本征极低的热导率, 因此被认为是一种具有潜力的中温热电材料. 然而, 较低的电输运性能使得 InTe 的热电性能不高. 在本工作中, 采用熔融-退火结合放电等离子活化烧结工艺制备了一系列 In_{1+x}Te ($x = 0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.01$) 单相多晶样品, 研究了 In 含量调控对材料电热输运性能的影响规律. 随着温度升高, 载流子散射机制由晶界散射占主导向声学支声子散射转变, 导致材料发生从半导体到金属的转变. 正电子湮没谱和电传输性能测试结果表明, In 空位是载流子产生的主要机制, 过量 In 的加入有效抑制了 In 空位的产生, 降低了材料的载流子浓度, 提升了材料的 Seebeck 系数, 使 In 过量样品在测试温区范围内的功率因子有了大幅度提升, 其中, In_{1.005}Te 样品在 585 K 下取得最大功率因子 $0.60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 比本征 InTe 样品提高了约 40%. 此外 In 过量样品保持了 InTe 的本征低热导率, In_{1.01}Te 样品在 773 K 下的总热导率为 $0.46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 由于功率因子的提升和低的热导率, In 过量样品在整个温度区间范围内的无量纲热电优值 ZT 得到了大幅度的提高, 其中, In_{1.003}Te 样品在 750 K 下获得最大 ZT 值为 0.71, In_{1.005}Te 样品在 300-750 K 的 ZT_{ave} 为 0.39, 较本征 InTe 样品提升了 23%.

关键词: InTe, In 含量调控, 结构, 热电性能

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.70.20210041

1 引言

随着社会经济的迅速发展, 能源的消耗量日益增加. 但是传统化石能源在地壳中的储量非常有限, 且化石能源燃烧带来的环境问题也严重威胁着人类的生存和可持续发展, 因此研究和开发环保可再生的新能源转换材料及其技术显得尤其迫切. 热电发电技术是一种利用材料的 Seebeck 效应实现热能与电能直接转换的清洁能源转换技术. 它具有

结构简单、无传动部件、无噪音、无污染等优点, 近年来受到了研究者的广泛关注. 热电转化效率可以通过材料的无量纲热电优值 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ 来衡量, 其中: S 为材料的 Seebeck 系数, σ 为电导率, T 为温度, κ 为热导率. 因此一个性能优异的热电材料往往需要具有高的 Seebeck 系数和电导率以及尽可能低的热导率^[1-4].

InTe 化合物为 III-VI 族化合物, 属于四方晶系, $I4/mcm$ 空间群. InTe 的晶体结构如图 1 所示, In³⁺填充在由 4 个 Te²⁻形成的四面体空隙中, 这些

* 国家自然科学基金 (批准号: 51972256, 51872219, 51632006)、国家重点研发计划项目 (批准号: 2019YFA0704900) 和武汉市应用基础前沿研究项目 (批准号: 2019010701011405) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

四面体沿 c 轴方向以水平共棱连接的方式形成四面体链; In^+ 与四面体链中的 8 个 Te^{2-} 成键, 填充在由 8 个 Te^{2-} 形成的六面体空隙中, 在 c 轴方向可以观测到由 In^+ 形成的链状结构. 由于 In^+ 与四面体链之间弱的键合, 所以 InTe 易沿链间发生解理^[5-7].

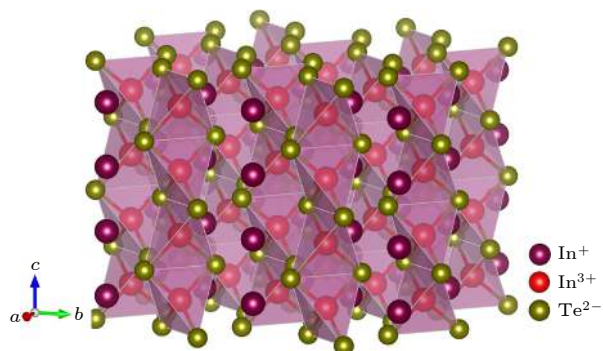


图 1 InTe 的晶体结构

Fig. 1. The crystal structure of InTe .

InTe 基化合物作为一类新颖的中温区热电材料近年来得到了广泛研究^[8-11]. 2016 年, Jana 等^[12] 采用传统熔融法制备了 InTe 化合物, 并揭示了其具有本征低热导的物理机制, 他们发现 InTe 化合物中 In^+ 的 $5s^2$ 孤对电子的库伦排斥力作用导致材料晶格中产生强的非谐性振动, 并强烈地散射载热声子, 使材料具有本征较低的晶格热导率, 在室温下热导率为 $0.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 此外, 样品中 In 的缺失可以显著增加材料的载流子浓度, 提升材料的电导率, $\text{In}_{0.997}\text{Te}$ 样品在 600 K 获得最大 ZT 值为 0.9. Huang 等^[13] 首次采用熔融结合放电等离子体烧结技术制备了 InTe 块体材料, 烧结得到的多晶样品由于 In 的缺失使得载流子浓度增加, 电导率提高, 从而获得了比传统熔融样品更高的功率因子, 最终烧结样品在 723 K 获得最大 ZT 值为 0.6, 较熔融样品提高了 100%. Zhu 等^[14] 发现 InTe 材料中谷间散射是导致材料高温下电性能显著劣化的原因, 为了抑制谷间散射, 他们在 InTe 中引入了 Sb 第二相, 利用 Sb 在基体相中固溶度的温度依赖特征, 将材料高温下的载流子散射机制由谷间散射占主导改变为声学支声子散射占主导, 提高了材料的高温电导率, $\text{InTe-Sb}_{0.01}$ 样品在 650 K 获得最大 ZT 值为 0.80. 以上大量研究表明, InTe 化合物尽管具有本征低的热导率, 但是材料的电传输性能并不高, 使得本征 InTe 样品的热电性能不佳.

尽管 In 缺失能显著提高材料的电导率, 但是材料的 Seebeck 系数显著劣化, 导致材料的电传输性能依然不高. 总体上说, 材料的电传输性能与材料的化学计量比密切相关, 因此有效调控材料的化学计量比可以有效提高材料的电传输性能.

因此在本研究中, 采用熔融、退火结合放电等离子体烧结工艺合成了 In_{1+x}Te ($x = 0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.01$) 系列样品, 系统研究了 In 过量对材料的物相组成和热电性能的影响规律. 研究发现, InTe 化合物在低温下主要以晶界载流子散射为主导, 而高温下主要以声学支声子散射为主导, 导致材料发生半导体到金属的转变, 此外, 过量 In 的添加显著抑制了本征 In 空位的产生, 显著降低材料的载流子浓度, 大幅度提高材料的 Seebeck 系数和功率因子, 在 585 K 时, $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 样品获得最大功率因子为 $0.60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 较 InTe 样品提高了 40%. 结合样品本征低的热导率, $\text{In}_{1.003}\text{Te}$ 样品在 750 K 时获得最大 ZT 值为 0.71, 在 300—800 K 温度范围内, $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品获得了最大 ZT_{ave} 为 0.42, 较本征 InTe 样品提升了 17%.

2 实验方法

2.1 In_{1+x}Te 块体材料的制备

本研究采用熔融、退火结合等离子体活化烧结 (SPS) 工艺, 制备了名义组分为 In_{1+x}Te ($x = 0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.01$) 的系列多晶块体材料. 按化学计量比将高纯度的 In (5N 颗粒)、 Te (6N 块体) 真空密封于镀碳膜的石英玻璃管中, 在 800 °C 熔融 10 h 后, 快速降温至 600 °C 并在此温度下退火 72 h, 最后随炉冷却. 将得到的锭体研磨成良好的粉体, 再通过放电等离子活化烧结设备在 773 K、45 MPa 下烧结得到致密的块体样品. 将所得样品切割成规定尺寸和形状, 用于后续的结构表征和性能测试.

2.2 材料的物相组成及微结构表征

本研究采用粉末 X 射线衍射 (XRD, PANalytical-Empryan, $\text{Cu K}\alpha$)、附加能谱仪模块 (EDS, INCA X-Act) 的电子探针微区分析仪 (EPMA, JXA-8230) 和差示扫描量热分析仪 (DSC-Q20) 对材料的物相组成进行测试和表征; 采用日本的

Hitachi 公司生产的型号为 SU-8020 的场发射扫描电镜 (FESEM) 来观测 SPS 烧结后样品自由断裂面的微观形貌.

2.3 热电性能测试

由于 InTe 化合物具有明显的各向异性, 热电性能测试方向均沿平行于 SPS 烧结压力方向进行. 样品的 Seebeck 系数和电导率由热电性能测试设备 (cryoall, CTA-3) 在 He 气氛下测量; 样品的热导率通过公式 $\kappa = c_p D \rho$ 计算得到, 其中: c_p 为比热容, 由 Dulong-Petit 定律计算得到; D 为热扩散系数, 通过激光导热仪 (Netzsch, LFA 457) 测得; ρ 为样品的密度, 采用阿基米德排水法测得. 样品的室温霍尔系数 R_H 通过物理性能测试系统 (QuantumDesign, PPMS-9) 测得, 载流子浓度 n_H 和霍尔迁移率 μ_H 由公式 $n_H = -1/(eR_H)$ 和 $\mu_H = |R_H|\sigma$ 计算得到.

2.4 正电子湮没测试

本研究使用传统的快-快符合正电子寿命谱仪测得材料的正电子寿命谱, 其在半高宽的时间分辨率为 220 ps, Na 正电子源的强度约为 30 μ Ci. 在正电子寿命测量时, 正电子源被夹在两片相同的样品中间, 最后得到的寿命谱通过计算机程序 PATFIT 进行分析.

3 结果与讨论

3.1 物相组成及微结构

图 2(a) 为 In_{1+x}Te 样品的粉末 X 射线衍射图谱, 可以看出所有样品的 X 射线衍射峰均与 InTe 化合物的标准卡片 (JCPDS#01-077-2212) 相一致, 表明样品均为单相的 InTe 化合物. 通过对 XRD 数据进行 Rietveld 结构精修, 计算得到了不同 In 含量样品的晶胞参数, 如图 2(b) 所示. 可以看出, 随着 In 含量的增加, 样品的晶胞参数逐渐增大, 这是由于过量的 In 进入晶格内部导致晶格膨胀所致. 根据 In-Te 的二元相图, In 过量将导致 In_4Te_3 相的产生 [15], 而 In_4Te_3 在 735 K 时会分解为 InTe 和液相, 因此, 如果样品中存在 In_4Te_3 相, 则可以在 DSC 曲线中观测到 In_4Te_3 的分解峰, 为了进一步确定所获得的样品为单相, 测试了所有样品在 300-773 K 下的 DSC 热流曲线, 如图 3 所示,

在升降温过程中均未观测到对应第二相的熔化或分解的吸、放热峰, 进一步表明所有样品均为良好单相.

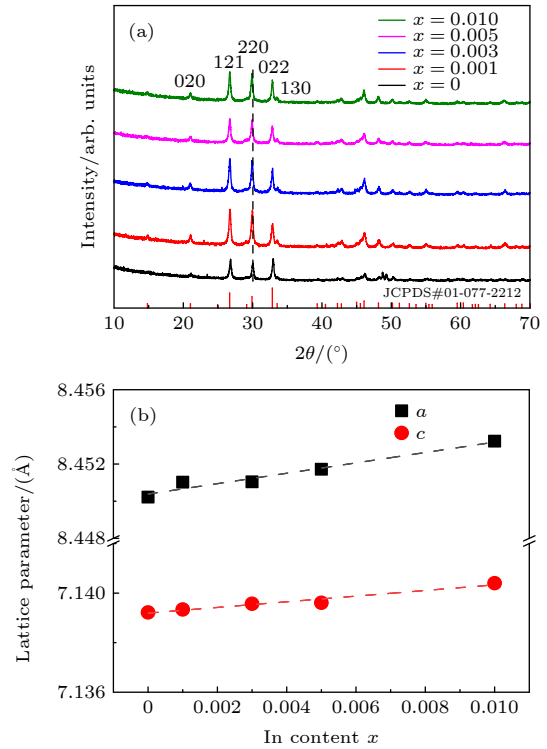


图 2 (a) In_{1+x}Te ($x = 0-0.01$) 化合物的粉末 XRD 图谱; (b) In_{1+x}Te ($x = 0-0.01$) 样品 a 轴及 c 轴的晶胞参数
Fig. 2. (a) Powder XRD patterns of In_{1+x}Te ($x = 0-0.01$) compounds; (b) the a and c lattice parameters of In_{1+x}Te ($x = 0-0.01$).

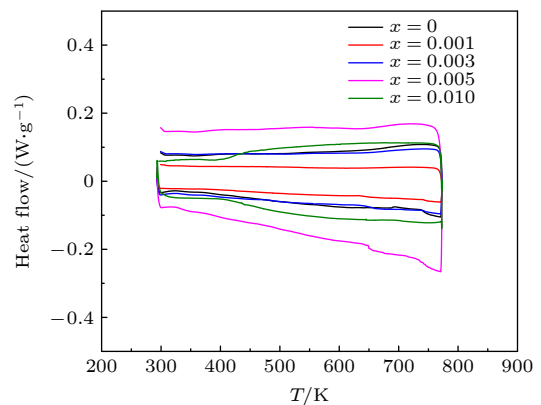


图 3 In_{1+x}Te ($x = 0-0.01$) 样品的热流曲线
Fig. 3. Heat flow curve of In_{1+x}Te samples ($x = 0-0.01$).

由于所有样品的背散射电子图像和对应区域的元素面分布图像结果差别不大, 在这里选取本征 InTe 和 In 含量最高的 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 两个样品为代表, 给出了它们的背散射电子和元素面分布图像, 分别如图 4(a)–(c) 和图 4(d)–(f) 所示. 在样品的

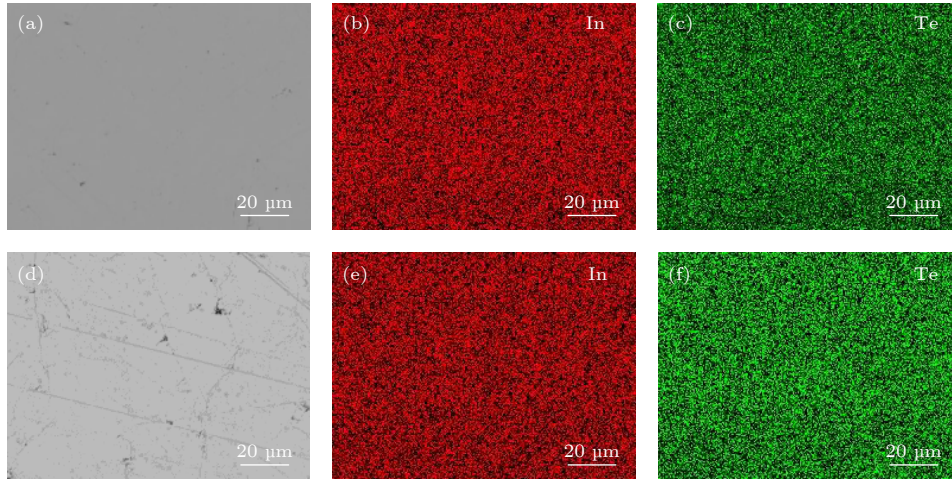


图 4 In_{1+x}Te 样品 ((a)–(c) $x = 0$, (d)–(f) $x = 0.01$) 抛光面的 (a), (d) 背散射电子图像和 (b), (e) In, (c), (f) Te 元素面分布图谱

Fig. 4. (a), (d) Back-scattering electron (BSE) images and (b), (e) In, (c), (f) Te elemental distributions of the polished surfaces for In_{1+x}Te samples ((a)–(c) $x = 0$, (d)–(f) $x = 0.01$).

背散射电子图像中,除了观测到少量孔洞外,未观测到明显的明暗衬度差异,元素面扫描结果表明 In 和 Te 两种元素分布均匀,未出现偏析,说明即使在加入过量 In 的情况下,样品仍为单相,这与 XRD 的测试结果一致.由于所有样品的自由断裂面的微结构差别不大,故选取 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品为代表,图 5 为 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品的自由断裂面的微观形貌图,样品烧结致密,没有明显的孔洞及裂纹,可以观测到大量的柱状晶,没有观察到明显的晶粒与晶界,样品表现为穿晶断裂为主.

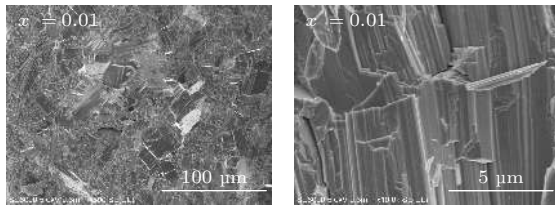


图 5 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 烧结样品的自由断面场发射电镜图片
Fig. 5. FESEM images of the freshly fractured surface of $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ after sintering.

3.2 热电输运性能及分析

图 6(a) 为 In_{1+x}Te 样品的电导率随温度的变化曲线,本征 InTe 样品与 In 过量样品的电导率随温度的变化趋势相似,在 580 K 以前,所有样品的电导率随着温度升高而升高,表现为半导体传输特性,在 580 K 附近获得最大的电导率;随着温度的进一步升高,样品的电导率降低,表现为金属传输特性.以本征 InTe 样品为例,其电导率在 300 K

时为 $9.4 \times 10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,在 580 K 时达到最大为 $2.04 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$,随着温度进一步升高,样品的电导率逐渐降低,在 791 K 时电导率为 $1.05 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.这种异常的半导体到金属的转变过程可能与材料中的深能级杂质电离有关,本课题组在 ABTe_2 ($A = \text{Cu}, \text{Ag}, B = \text{Ga}, \text{In}$) 黄铜矿化合物中也观测到了这种异常的半导体到金属的转变^[16],这种转变主要与阳离子空位形成的深杂质能级有关,但是大量研究表明,InTe 化合物是一个窄带隙半导体,带隙约为 0.06 eV,深杂质能级一般位于禁带中,激活能一般小于材料的带隙,这么小能量的杂质能级,一般在很低的温度下就已经完全电离,很难在这么高的温度下产生影响,因此这种现象的产生不可能是由深能级杂质所导致.此外,这种转变也可能与载流子的晶界散射有关,Kuo 等^[17]在 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 中也观测到了这种现象,他们将这种转变归结于晶界散射的影响,随着温度的升高,晶界散射逐渐减弱,样品的载流子迁移率增加,在高温时,由晶界散射转变为声学声子散射占主导,材料的载流子迁移率随着温度的升高而下降,因此观测到这种半导体到金属转变的现象.对于一个多晶样品而言,在晶粒内部,载流子输运由声子散射为主;然而,在晶界处的能量势垒会阻碍载流子的输运,此时的传导模式被认为是通过晶界的热电子发射,其电导率 σ_{GB} 表达为^[18]

$$\sigma_{\text{GB}} = e^2 L n \left(\frac{1}{2\pi m^* k_B T} \right)^{1/2} \exp \left(\frac{-E_b}{k_B T} \right), \quad (1)$$

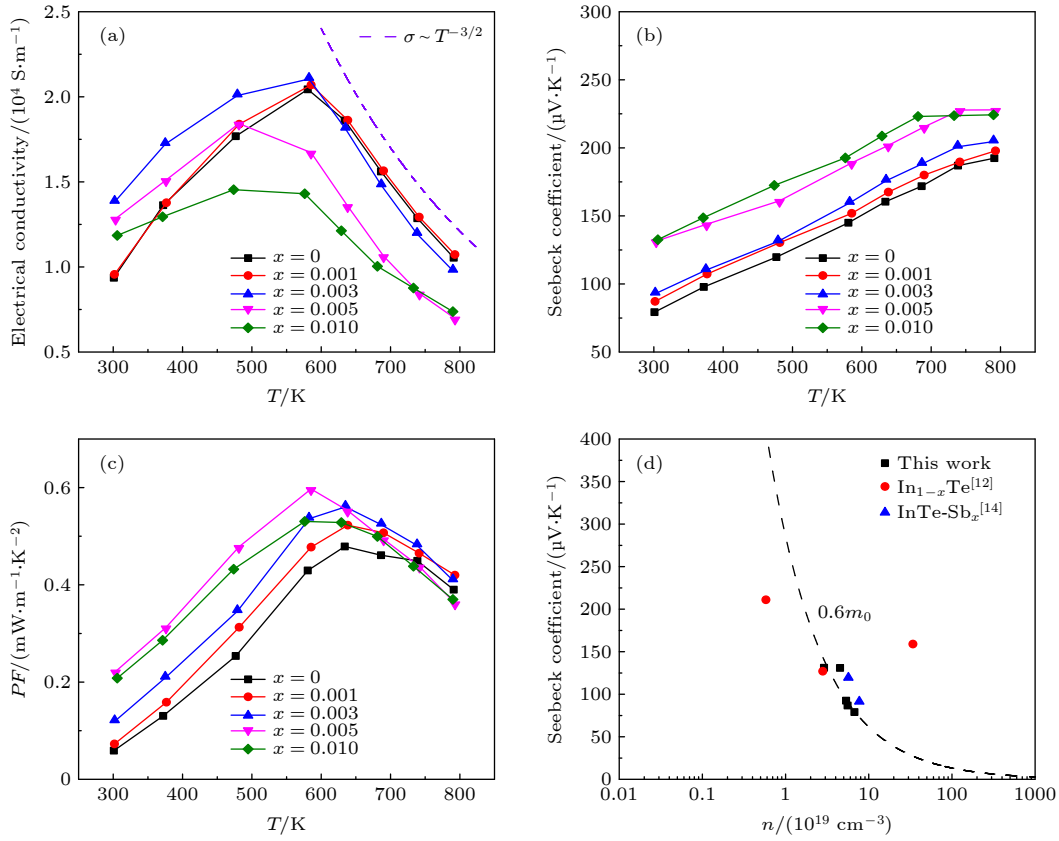


图 6 In_{1+x}Te 样品的 (a) 电导率、(b) 塞贝克系数、(c) 功率因子随温度的变化曲线, (d) 塞贝克系数与载流子浓度关系曲线
 Fig. 6. Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor for In_{1+x}Te , (d) the relationship between carrier concentration and Seebeck coefficient for In_{1+x}Te samples at room temperature.

表 1 In_{1+x}Te ($0 \leq x \leq 0.01$) 样品的室温物理性能及载流子晶界散射势垒

Table 1. Physic properties at room temperature and the grain boundary scattering potential for charge carrier of In_{1+x}Te ($0 \leq x \leq 0.01$).

Nominal composition	$p/(\times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$\sigma/(10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	$E_b/(\text{meV})$
InTe	6.72	8.71	0.94	79.31	41.94
$\text{In}_{1.001}\text{Te}$	5.58	10.72	0.96	87.17	42.03
$\text{In}_{1.003}\text{Te}$	5.35	16.16	1.38	92.99	23.14
$\text{In}_{1.005}\text{Te}$	4.53	17.73	1.28	131.44	25.47
$\text{In}_{1.01}\text{Te}$	2.90	25.55	1.19	132.51	15.19

其中, L 为晶粒尺寸, n 为载流子浓度, m^* 为载流子有效质量, k_B 为玻尔兹曼常数, E_b 为晶界散射势垒. 当材料看作是包括晶粒相与晶界相的一个两相系统时, 其电导率可表示为

$$\frac{1}{\sigma} = (1-t) \frac{1}{\sigma_G} + t \frac{1}{\sigma_{GB}}, \quad (2)$$

其中, t 为晶界相的占比. 在低温段, 晶界散射主导了载流子输运, σ 近似等于 σ_{GB} . 在载流子浓度几乎不随温度而发生变化时, $(\ln \sigma)$ 与 $(1/k_B T)$ 之间存在线性关系, 而斜率即为 $-E_b$ [19].

针对于此, 我们拟合出了不同样品的晶界散射

势垒 E_b , 结果如表 1 所示, In_{1+x}Te 样品中载流子的晶界散射在低温区不可忽略, E_b 随着 In 含量的增加总体上呈现下降趋势. InTe 样品中的晶界散射势垒为 41.94 meV, 而在 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品的晶界散射势垒仅为 15.19 meV, 材料的晶界散射势垒的表达式为 [18,19]

$$E_b = \frac{e^2 Q_t^2}{8N\varepsilon}, \quad (3)$$

其中, e 为元电荷电量, Q_t 为晶界俘获态的密度, N 为掺杂原子的浓度, ε 为介电常数. 因此, 晶界散射势垒与晶界俘获态的密度成正比, 与掺杂原子的

浓度和介电常数成反比, In 含量的增加可能会增加杂质浓度或材料的介电常数, 进而影响材料中的晶界散射势垒, 导致材料的载流子迁移率随着 In 含量的增加而逐渐增大.

在载流子浓度与晶界散射强度的双重影响下, In_{1+x}Te 系列样品的电导率在 580 K 以前随着 In 含量的增加, 呈现出先升高后下降的趋势. 如 InTe , $\text{In}_{1.003}\text{Te}$ 和 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品在 300 K 时的电导率分别为 0.94×10^4 , 1.38×10^4 , $1.19 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. 在 580 K 以上, 材料的电传输性能主要由声学支声子散射占主导 (如图 6(a) 虚线所示), 样品的电导率随着 In 含量的增加而降低, 如在 680 K 时, InTe 样品的电导率为 $1.56 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 而 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品的电导率为 $1.0 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. 图 6(b) 和图 6(c) 分别为 In_{1+x}Te 样品的 Seebeck 系数与功率因子 (PF) 随温度的变化曲线, 所有样品的塞贝克系数均为正值, 表明其 p 型传导特性. 所有样品的 Seebeck 系数随着温度的升高而增大. InTe 样品在 300 和 790 K 时的 Seebeck 系数分别为 79 和 $192 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 当 In 含量增加时, 塞贝克系数逐渐上升, $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 样品在 740 K 时取得最大的 Seebeck 系数 $227 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 对于所有样品, 由于电导率在 580 K 以下随着温度的升高而增大, 功率因子也因此不断增加; 而电导率在 580 K 以后随着温度的升高而下降, 功率因子也不断下降. 其中, $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 样品在 580 K 和 790 K 时的功率因子分别为 $0.60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 和 $0.36 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$. 当 In 过量时, 由于样品 Seebeck 系数的显著提升, 其功率因子明显增大, $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 样品在 580 K 取得了最大的功率因子 $0.60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与本征 InTe 样品相比提高了约 40%.

为进一步揭示样品电导率与 Seebeck 系数变化的机制, 对所有样品进行了室温霍尔系数的测试, 并由此计算了所有样品在室温下的载流子浓度和载流子迁移率. 如表 1 所示, 材料的载流子浓度随着 In 含量的增加而降低, 本征 InTe 样品在室温下的载流子浓度为 $6.72 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 而 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 样品在室温下的载流子浓度仅为 $2.90 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 对于 In_{1+x}Te 化合物而言, 材料的载流子浓度主要与样品中的 In 空位密切相关, 1 个 In^+ 空位可以接受 1 个电子, 1 个 In^{3+} 空位可以接受 3 个电子, In 的额外加入抑制了空位的产生, 从而降低了材料的载流子浓度, 为了进一步证实这一点, 对样品

表 2 不同 In 含量 In_{1+x}Te 样品的正电子寿命
Table 2. Positron Lifetimes for In_{1+x}Te Samples.

Sample	τ_1/ps	τ_2/ps	$I_1/\%$	$I_2/\%$	$\tau_{\text{ave}}/\text{ps}$
$\text{In}_{0.99}\text{Te}$	126.6	342.0	3.37	96.63	334.7
$\text{In}_{0.999}\text{Te}$	131.6	343.0	4.22	95.78	334.1
InTe	135.0	345.4	5.10	94.90	334.7
$\text{In}_{1.001}\text{Te}$	147.3	344.5	5.49	94.51	333.7
$\text{In}_{1.005}\text{Te}$	171.0	348.1	8.46	91.54	333.1
$\text{In}_{1.01}\text{Te}$	181.1	351.8	8.89	91.11	336.6

进行了正电子湮没谱的测试, 测试结果如表 2 所示. 根据双态捕获模型^[20], 具有如下关系式:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_b} + \kappa, \quad (4)$$

$$\kappa = \mu C_d, \quad (5)$$

其中, τ_1 为第一寿命分量, τ_b 为正电子的体态寿命, κ 为缺陷的捕获率, μ 为正电子捕获系数, C_d 为缺陷浓度. 从表 2 可以看出, 随着 In 含量的升高, τ_2 和 τ_{ave} 基本不变, 说明缺陷的类型没有发生变化, 而 τ_1 逐渐增大. 本征 InTe 的 τ_1 为 135 ps, 而 $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ 的 τ_1 为 181.1 ps. 如将样品的体态寿命 τ_b 和正电子捕获系数视为一定值, 缺陷的捕获率 κ 随着 In 含量的增加而减小, 因此, 阳离子空位的浓度逐渐降低. 实际上, Jana 等^[12] 计算了 InTe 化合物中 In^+ 、 In^{3+} 和 Te^{2-} 缺陷的形成能, 结果表明, In^+ 空位形成能远低于 In^{3+} 和 Te^{2-} 空位的形成能, 表明 In^+ 在晶格中极易形成空位, 因此 InTe 化合物中载流子浓度主要与 In^+ 空位有关, 过量 In 的加入抑制了 In^+ 空位的形成, 使得载流子浓度降低.

材料的 Seebeck 系数与材料的载流子浓度和材料的电子能带结构密切相关, 图 6(d) 为 In_{1+x}Te 系列样品室温 Seebeck 系数与载流子浓度关系曲线, 从图中可以看出, 在单抛物线型能带结构、载流子有效质量为 $0.6m_0$, 并以声学支声子散射为主导的情况下 (如黑色虚线所示), 可以很好的描述 In 过量样品的的 Seebeck 系数与载流子浓度的关系, 表明材料的有效质量并没有发生较大变化. 因此, 材料的功率因子的提高主要源于材料中载流子浓度的优化.

图 7(a) 和图 7(b) 给出了 In_{1+x}Te 系列样品的热导率及晶格热导率随温度变化的关系图. 样品的总热导率随温度的上升而下降, 这是由于温度升高 U 散射加剧, 导致载热声子被大量散射的缘

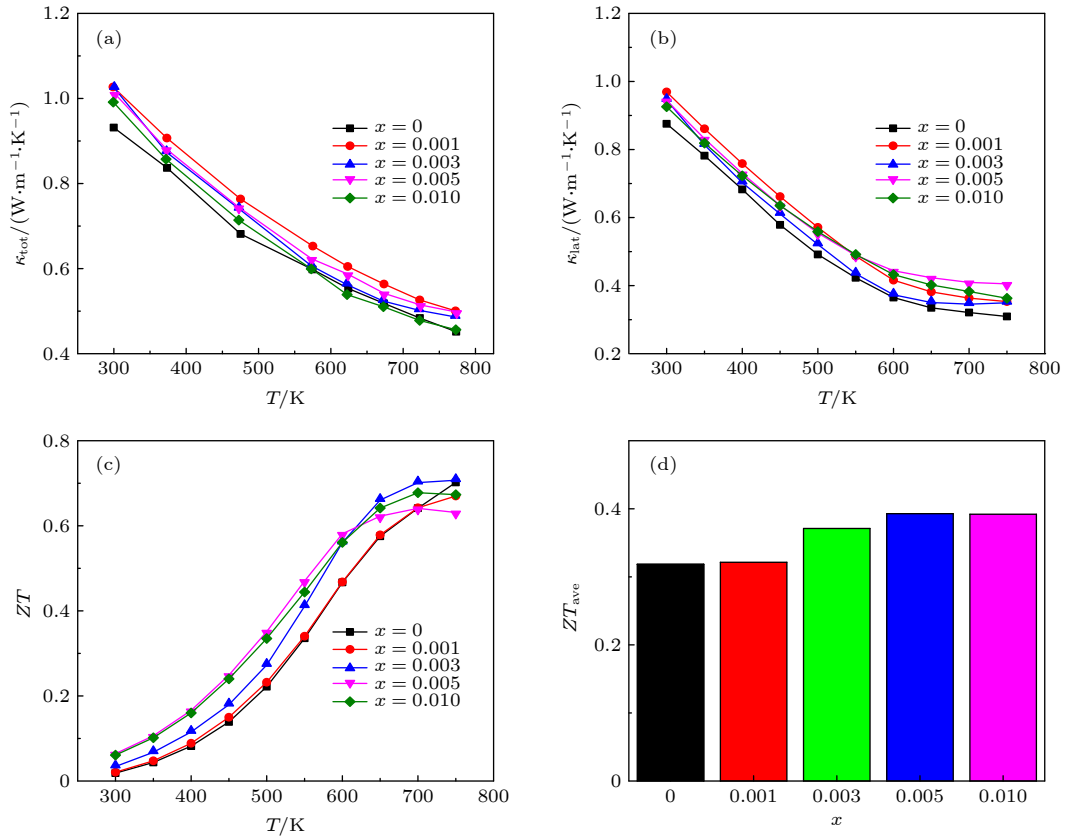


图 7 In_{1+x}Te 样品的 (a) 总热导率、(b) 晶格热导率、(c) 热电性能优值 ZT 随温度变化曲线和 (d) 300—750 K 范围内的平均 ZT 值
 Fig. 7. Temperature dependence of the (a) total thermal conductivity, (b) lattice thermal conductivity, (c) figure of merit ZT and (d) ZT_{ave} in the 300–750 K range for In_{1+x}Te samples.

故. 在 300 K 时, 本征 InTe 样品的热导率为 $0.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 773 K 时热导率降至 $0.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 随着 In 含量的增加, 样品的总热导率不断降低, 这是由于载流子热导率对总热导率的贡献降低所导致的. 基于单抛物线型能带结构假设和 Wiedemann-Franz 定律可以计算得到 In_{1+x}Te 系列样品的晶格热导率, 如图 7(b), 随着 In 含量的增加, 样品的晶格热导率不断增大. 在 750 K 时, InTe 样品的晶格热导率为 $0.31 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而 $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 样品的晶格热导率为 $0.40 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 这主要是由于过量的 In 填补了本征 InTe 样品中的空位, 从而减弱了点缺陷对载热声子的散射所导致的.

图 7(c) 和图 7(d) 给出了 In_{1+x}Te 样品热电优值 ZT 随温度变化的关系图及各样品的平均 ZT 值 (300-750 K). 过量 In 的加入使材料的载流子浓度降低, Seebeck 系数增大, 显著提高了材料的功率因子, 此外, 样品本征低的热导率, 使得样品在测试温区范围内的热电性能均得到了优化, 在 750 K 时, $\text{In}_{1.003}\text{Te}$ 样品获得最大 ZT 值为 0.71. 考虑到实际应用过程中, 样品的平均 ZT 往往比最大

ZT 值更重要, 因此计算了 300—750 K 温度范围内的平均 ZT . $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 样品的平均 ZT 值为 0.39, 与本征 InTe 样品相比, 提升了 23%. 通过 In 含量调控, InTe 材料的热电性能得到了显著的提升.

4 结 论

本研究采用熔融、退火结合放电等离子活化烧结 (SPS) 工艺成功制备了 In_{1+x}Te 系列单相多晶样品, XRD、DSC 及 EDS 结果表明所获得的样品为均匀单相. 随着温度升高, 材料从半导体逐渐向金属发生转变, 载流子散射机制由晶界散射主导转变为声学支声子散射占主导. 正电子湮没谱和电传输性能测试结果表明, In 过量可以有效抑制 In 空位的产生, 从而降低了材料的载流子浓度, 显著提升材料的 Seebeck 系数, 使得材料的功率因子在测试温区范围内均得到了大幅优化, $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ 在 585 K 下获得了最大功率因子为 $0.60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 比 InTe 本征样品的 $0.43 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 提高了约 40%. In 过量使得材料中的 In 空位减少, 点缺陷对载热

声学声子的散射作用减弱, 晶格热导率略有提升, 但由于载流子热导率对总热导率的贡献降低, 使得 In 过量样品保持了 InTe 的本征低热导率, 其中, In_{1.01}Te 样品在 773 K 下的总热导率为 0.46 W·m⁻¹·K⁻¹. 最后, 由于功率因子的提升和低的热导率, In_{1.003}Te 样品在 750 K 下获得最大 *ZT* 值 0.71, In_{1.005}Te 样品获得最大的平均 *ZT* 值 0.39, 与本征 InTe 样品相比, 提升了 23%.

参考文献

- [1] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** 1
- [2] Tan G J, Zhao L D, Kanatzidis M G 2016 *Chem. Rev.* **116** 12123
- [3] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 101
- [4] Su X L, Hao S Q, Bailey T P, Wang S, Hadar I, Tan G J, Song T B, Zhang Q J, Uher C, Wolverton C, Tang X F, Kanatzidis M G 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800659
- [5] Parlak M, Ercelebi C, Günal I, Özkan H, Gasanly N 1996 *Cryst. Res. Technol.* **31** 673
- [6] Pal S, Bose D, Asokan S, Gopal E 1991 *Solid State Commun.* **80** 753
- [7] Nagat A, Gamal G, Belal A 1990 *Cryst. Res. Technol.* **25** 72
- [8] Pan S S, Liu H, Li Z L, You L, Dai S N, Yang J, Guo K, Luo J 2020 *J. Alloy. Compd.* **813** 152210
- [9] Misra S, Barreteau C, Crivello J C, Giordano V M, Castellan J P, Sidis Y, Levinský P, Hejtmánek J, Malaman B, Dauscher A, Lenoir B, Candolfi C, Pailhès S 2020 *Phys. Rev. Research* **2** 043371
- [10] Back S Y, Kim Y K, Cho H, Han M K, Kim S J, Rhyee J S 2020 *ACS Appl. Energy Mater.* **3** 3628
- [11] Back S Y, Cho H, Kim Y K, Byeon S, Jin H, Koumoto K, Rhyee J S 2018 *AIP Advances* **8** 115227
- [12] Jana M K, Pal K, Waghmare U V, Biswas K 2016 *Angew. Chem. Int. Edit* **55** 7792
- [13] Huang R C, Huang Y, Zhu B, He M K, Ge Z H, Fu L W, He J Q 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 125108
- [14] Zhu H X, Zhang B, Wang G W, Peng K L, Yan Y C, Zhang Q, Han X D, Wang G Y, Lu X, Zhou X Y 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 11690
- [15] Zlomanov V P, Sheiman M S, Legendre B 2001 *J. Phase Equilibria* **22** 339
- [16] Cao Y, Su X L, Meng F C, Bailey T P, Zhao J G, Xie H Y, He J, Uher C, Tang X F 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005861
- [17] Kuo J J, Kang S D, Imasato K, Tamaki H, Ohno S, Kanno T, Snyder G J 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 429
- [18] Slade T J, Grovogui J A, Kuo J J, Anand S, Bailey T P, Wood M, Uher C, Snyder G J, Dravid V P, Kanatzidis M G 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1509
- [19] Seto J Y 1975 *J. Appl. Phys.* **46** 5247
- [20] Chen S, Bai H, Li J J, Pan W F, Jiang X Y, Li Z, Chen Z Q, Yan Y G, Su X L, Wu J S, Uher C, Tang X F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 19664

Structure and thermoelectric properties of In_{1+x}Te compounds*

Fan Ren-Jie¹⁾ Jiang Xian-Yan²⁾ Tao Qi-Rui¹⁾ Mei Qi-Cai¹⁾
 Tang Ying-Fei³⁾ Chen Zhi-Quan²⁾ Su Xian-Li¹⁾† Tang Xin-Feng¹⁾‡

1) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

3) (*International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 7 January 2021; revised manuscript received 13 March 2021)

Abstract

The inharmonic lattice vibration induced by the lone pair electrons of In^+ in the InTe compound produces its intrinsically low thermal conductivity, thus InTe compound shows a great potential serving as an intermediate temperature thermoelectric material. However, its poor electrical transport properties result in an inferior thermoelectric performance. In this study, a series of single-phase In_{1+x}Te ($x = 0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.01$) polycrystalline samples were prepared by a melting-annealing process combined with spark plasma sintering. The influence of In content on the electronic and thermal transport properties for In_{1+x}Te compounds was systematically studied. As the temperature rises, the predominant carrier scattering mechanism changes from grain boundary scattering to acoustic phonon scattering, leading to an unusual semiconductor-to-metal transition in In_{1+x}Te samples. Positron annihilation spectroscopy and electrical transport properties demonstrate that In vacancies are the main source for the charge carrier. Adding extra In effectively suppresses the concentration of In vacancies, reduces the carrier concentration and improves the Seebeck coefficient of In_{1+x}Te samples. The power factor of the In excess samples in the test temperature range is greatly improved in comparison with that of the pristine InTe sample. $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ sample achieves a maximum power factor of $0.60 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 585 K, which is approximately 40% higher than the pristine InTe sample. In addition, the In excess sample maintains a thermal conductivity as intrinsically low as the thermal conductivity of pristine InTe , and the total thermal conductivity of the $\text{In}_{1.01}\text{Te}$ sample at 773 K is $0.46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Owing to the improvement of the power factor and the low thermal conductivity, the ZT value of the In excess sample is greatly improved in the entire measure temperature range. A maximum ZT value of 0.71 is attained at 750 K for $\text{In}_{1.003}\text{Te}$ sample, and a maximum ZT_{ave} of 0.39 is achieved for $\text{In}_{1.005}\text{Te}$ sample in a temperature range of 300–750 K, which is about 23% higher than that of pristine InTe sample.

Keywords: InTe , In content regulation, structures, thermoelectric property

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.70.20210041

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51972256, 51872219, 51632006), the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFA0704900), and Wuhan Frontier Project on Applied Research Foundation (Grant No. 2019010701011405).

† Corresponding author. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tangxf@whut.edu.cn