

# 超声化学结合放电等离子烧结制备 $\text{In}_4\text{Se}_3$ 化合物的 热电性能研究

刘丹丹, 王善禹, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:** 采用超声化学和后续还原热处理工艺合成了单相  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物粉体, 并结合放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了致密的块体材料. 对所得的块体材料的微结构和热电传输性能进行了系统研究. 结果表明, 块体样品的晶粒细小、排列紧密并存在显著的择优取向, 同时样品中存在大量精细的层状结构, 这使得块体样品的电热传输性能也表现出明显的各向异性. 由于具有较高的 Seebeck 系数和较低的热导率, 沿着 SPS 压力方向上样品表现出较好的热电性能, 其最大  $ZT$  值在 700 K 可达到 0.56, 这与其它物理技术制备的  $\text{In}_4\text{Se}_3$  多晶材料的性能相当.

**关 键 词:**  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; 超声化学法; 各向异性; 热电性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Thermoelectric Properties of $\text{In}_4\text{Se}_3$ Synthesized by Combing Sonochemical and SPS Method

LIU Dan-Dan, WANG Shan-Yu, TANG Xin-Feng

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

**Abstract:** Single-phase  $\text{In}_4\text{Se}_3$  powders were synthesized by a sonochemical method combined with subsequent de-oxidizing heat-treatment, and a bulk sample was prepared *via* a spark plasma sintering (SPS) method. The phase composition, microstructures and thermoelectric transport properties of the as-prepared bulk sample were studied. The bulk sample possesses refined crystalline and obvious anisotropy observed in the different directions, where a large number of fine layered structures exist along the SPS pressing direction. Therefore, the thermoelectric properties of the bulk sample also show significant anisotropy. Owing to higher Seebeck coefficient and lower thermal conductivity, a better  $ZT$  is achieved in direction of the SPS pressure compared with the perpendicular direction. As a result, the maximum  $ZT$  reaches 0.56 at 700 K, which is comparable with that of the samples synthesized by other physical techniques.

**Key words:**  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ; sonochemical method; anisotropy; thermoelectric properties

在环境污染和能源危机的压力下, 寻找绿色清洁的新能源成为全球科学工作者关注的重点. 利用材料本身的物理效应, 热电技术可以实现热能和电能直接转换, 其由于具有零排放、性能稳定和易于控制等优点, 近年来受到了广泛的关注<sup>[1-4]</sup>. 目前

制约热电技术得到进一步应用的主要因素是现有材料的热电转换效率低、使用成本高. 因此, 提高现有材料的热电性能或者开发新的高性能热电材料成为研究的焦点<sup>[5-6]</sup>. 另外, 由于碲的大量消耗及其矿产资源的贫乏, 使得依靠传统材料如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{PbTe}$  材

收稿日期: 2011-02-28; 收到修改稿日期: 2011-04-07

基金项目: 国家 973 计划(2007CB607501) 973 Program (2007CB607501)

作者简介: 刘丹丹(1985-), 女, 硕士研究生. E-mail: liu\_dandan@163.com

通讯作者: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

料的热电行业面临了巨大挑战, 因此开发其它具有高热电性能的无碲材料显得尤为迫切.

最近, Rhyee 等<sup>[7]</sup>报道了单晶  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物的热电优值在 705 K 时达到了 1.48, 相比传统  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基和  $\text{PbTe}$  基材料得到大幅提高, 这使得  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物有可能成为具有广阔应用前景的热电材料之一.  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物具有高的热电性能主要是源于其极低的热导率, 在 705 K 时单晶材料的热导率仅为  $0.74 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ <sup>[7]</sup>, 如此低的热导率主要是由其特殊的晶体结构所致. 沿着晶体学  $a$  轴方向, 位于  $b$ - $c$  平面的 In-Se 层间以较弱的范德华力结合, 而层内的 In 和 Se 原子以共价键结合, 且在 In-Se 层间镶嵌着 In 原子链<sup>[8]</sup>. 这种类似  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料<sup>[9-10]</sup>的二维纳米片层结构, 以及位于间隙位置的 In 原子的扰动效果都大大增加了传热中声子的散射, 从而使材料具有极其低的晶格热导率.

$\text{In}_4\text{Se}_3$  单晶存在制备工艺复杂、制备周期长、成本高和机械性能差等缺点, 不利于商业化应用. Rhyee 等<sup>[11]</sup>和 Shi 等<sup>[12]</sup>分别报道了采用固相反应结合放电等离子烧结工艺 (SPS) 和熔融热压工艺制备了多晶  $\text{In}_4\text{Se}_3$  基热电化合物, 但由于多晶材料电导率的显著降低, 使得多晶材料的热电性能相比单晶材料大幅降低, 仅约为 0.6.

本工作采用工艺简单、成本低廉的超声化学法结合还原热处理工艺制备了单相  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物粉体, 对产物粉体进行 SPS 烧结得到致密的块体材料, 并对块体材料的微结构和热电性能进行了系统研究.

## 1 实验

以  $\text{InCl}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaSeO}_3$  为起始原料, 按照一定比例称量, 用去离子水作为溶剂, 搅拌均匀后将一定量的  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  加入上述浊液中, 在  $50\sim 80^\circ\text{C}$  的温度范围内搅拌 3 h 以上, 将得到的沉淀洗涤并离心后得到前驱粉体, 再将此前驱体在  $\text{H}_2$  气氛下进行还原热处理,  $450^\circ\text{C}$  左右反应 1~3 h 后随炉冷却至室温, 得到产物粉体. 将所得产物粉体装进石墨模具中进行 SPS 烧结, 得到相对致密度大于 99.8% 的致密块体材料, 烧结温度为  $470^\circ\text{C}$ , 烧结时间为 5 min, 压力为 50 MPa.

试样的相组成通过粉末 X 射线衍射法 (XRD, PANalytical  $\chi'$ Pert Pro X 射线仪) 获得, 所用的 X 射线为  $\text{CuK}\alpha$  线 ( $\lambda=0.15406 \text{ nm}$ ; SPS 烧结后块体的微观形貌通过场发射扫描电镜 (S-4800 FESEM) 进行表征. 电导率  $\sigma$  和 Seebeck 系数  $\alpha$  在 ZEM-1 型热电性能测试

仪测量得到; 热导率  $\kappa$  通过热扩散系数 ( $D$ )、质量定压热容 ( $C_p$ ) 和密度 ( $d$ ) 使用公式  $\kappa=DC_p d$  得到, 其中  $D$  采用激光热导仪 (Netzsch LFA 457) 测得,  $C_p$  使用差式扫描量热仪 (TA Instruments Q20) 测得, 测试的温度范围为  $300\sim 700 \text{ K}$ , 密度  $d$  利用 Archimedes 原理采用排水法测得. 由于  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物具有二维层状结构, 考虑到结构的取向性可能导致热电传输性能具有各向异性, 分别测试了两个不同方向的热电性能, 沿着 SPS 压力方向的, 标记为 AZ 方向; 垂直 SPS 压力方向, 标记为 PZ 方向. 将圆柱体样品垂直于 SPS 压力方向与沿着 SPS 压力方向切割的厚约 1.5 mm 的薄片分别用于测试 AZ 方向与 PZ 方向的热扩散系数, 余下样品用于测试两个方向的电性能. 具体样品切割测试方式参考文献 [12].

## 2 结果与讨论

### 2.1 块体材料的相组成及微结构

图 1 为 SPS 烧结后样品的粉末 X 射线衍射图谱, 对照标准图谱 JCPDS#01-083-0039 可以看出样品为单相  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , 不存在第二相. 从图 2(a) 给出的 SPS 后块体材料的 FESEM 照片可以看出, 与其它纳米粉体难以烧结致密不同, 尺寸均匀的  $\text{In}_4\text{Se}_3$  纳米粉体经 SPS 快速烧结后, 烧结致密度高, 这与  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物存在易于烧结的层状结构和 SPS 活化烧结有关. 同时从图 2(b) 可以看出在沿着 SPS 烧结压力的方向上样品中存在大量纳米层状结构, 这与碲化铋基材料的微结构相似<sup>[13]</sup>, 这些层状结构和细化的晶粒将会大大影响声子的传输, 从而降低材料的热导率. 而在垂直烧结压力的方向上, 样品无明显层状结构.

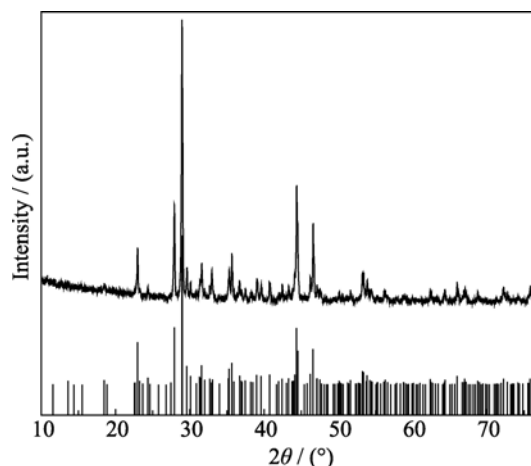


图 1 SPS 烧结后样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of the sample sintered by SPS method

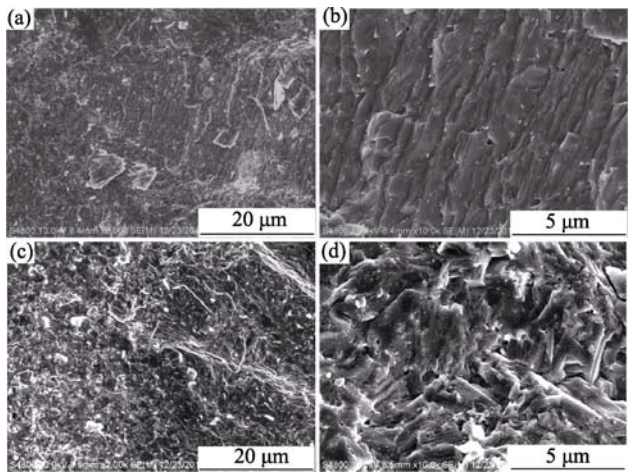


图 2 (a)(b)AZ 方向; (c)(d)PZ 方向块体材料的 FESEM 照片  
Fig. 2 FESEM images of bulk sample in (a)(b) AZ direction and (c)(d) PZ direction

2.2 块体材料的热电传输性能

图 3(a)给出了样品在两个不同方向上的电性能随温度的变化关系. 由图 3(a)可知, 样品的电导率均随温度的升高而升高, 表现为半导体传导特性. 垂直烧结压力方向的电导率略高, 这主要是由于样品在压力下沿垂直压力方向表现出择优取向导致的. 700 K 时, 垂直烧结压力方向的电导率为 9800 S/m, 这一数值比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和填充方钴矿等优良的热电材料的电导率降低了近一个数量级. 从图 3(b)可以看出, 样品的 Seebeck 系数为负值, 与之前的报道一致<sup>[7,11-12]</sup>. 然而, 样品的 Seebeck 系数表现出明显的各向异性, 而碲化铋基多晶材料的 Seebeck 系数一般表现为各向同性. 沿压力方向的室温 Seebeck 系数可达到  $-200\text{ }\mu\text{V/K}$ , 而垂直于压力方向上仅为  $-50\text{ }\mu\text{V/K}$ . 随着温度升高, 样品的 Seebeck 系数先升高后降低, 样品沿压力方向在 500 K 左右获得最大的 Seebeck 系数, 可达到  $-325\text{ }\mu\text{V/K}$ , 而垂直压力方向则在更高温度  $\sim 600\text{ K}$  达到最大值  $-195\text{ }\mu\text{V/K}$ . 样品的功率因子同样表现出各向异性如图 3(c)所示, 沿着烧结压力方向上样品的功率因子略大, 在 700 K 时约为  $0.5\text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ , 这与 Shi 等<sup>[12]</sup>得到的多晶材料相当.

样品在不同方向上电性能的取向性主要是由于其结构上的各向异性所致. 为了更好地理解两个不同方向上电传输性能的差异, 对样品的两个不同方

向进行了室温 Hall 测试, 结果由表 1 给出. 可以看出: 在两个方向上材料的 Hall 系数均为负值, 与 Seebeck 系数测试结果一致. 在两个不同方向上, 迁移率显著不同, 垂直于压力方向的迁移率约为平行压力方向上的两倍. 垂直于 SPS 压力方向具有较高的迁移率, 从而表现出较高的电导率. 假设声学波散射为载流子的主导散射机制, 对于单带的简并半导体, Seebeck 系数可以表示为:  $\alpha=k_B(\gamma+C\ln n)/e$ , 其中  $C$  为常数,  $\gamma$  为散射因子,  $n$  为电子浓度<sup>[13]</sup>. 由上式可知, 样品的 Seebeck 系数随样品的散射因子的增大而增大. 沿 AZ 方向具有更多的界面而使电子受到了更多的散射作用, 具有较大的散射因子, 使得样品沿 AZ 方向表现出较大的 Seebeck 系数.

图 3(d)给出了样品热导率随温度的变化关系. 样品在两个方向上均具有极低的热导率, 尤其是沿压力方向上. 600 K 时, 样品沿着压力方向上的热导率最小, 达到  $0.53\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 这一数值要低于  $\text{In}_4\text{Se}_3$  单晶的结果<sup>[7]</sup>, 但是相比 Shi 等<sup>[12]</sup>的结果略高. 除了材料二维无序的结构和 Se 空位的扰动效果, 材料的晶粒细化及存在的大量层状结构势必影响传热中的

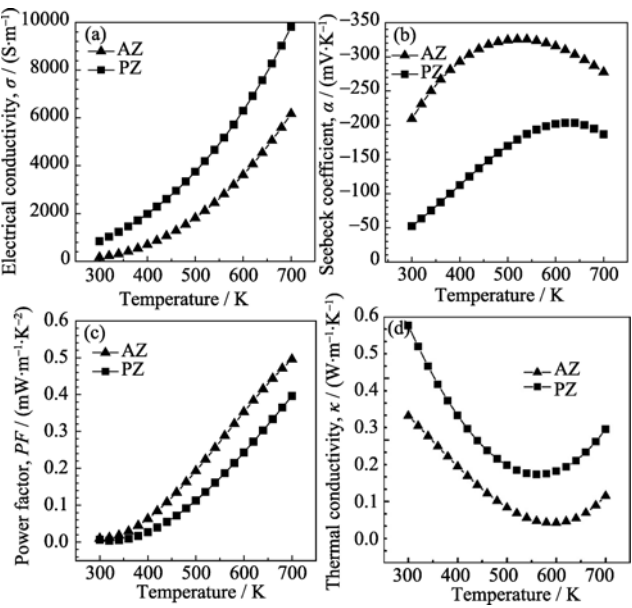


图 3 样品不同方向(a)电导率、(b)Seebeck 系数、(c)功率因子和(d)热导率随温度变化关系  
Fig. 3 Temperature dependences of (a) electrical conductivities, (b) seebeck coefficient, (c) power factors and (d) Thermal conductivities of the sample in different directions

表 1 室温下 Hall 系数, 电阻率, 载流子浓度, 迁移率及 Seebeck 系数

Table 1 Values of Hall coefficient  $R_H$ , electrical resistivity  $\rho$ , carrier concentration  $n$ , mobility  $\mu_H$  and Seebeck coefficient  $\alpha$  at room temperature

Direction	$R_H/(\times 10^{-6}, \text{m}^3\cdot\text{C}^{-1})$	$\rho/(\text{m}\Omega\cdot\text{m})$	$n/(\times 10^{18}, \text{cm}^{-3})$	$\mu_H/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\alpha/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$
AZ	-1.61	1.837	-3.9	8.8	-209.4
PZ	-1.27	0.796	-4.9	16.0	-52.4

长波声子的传输, 从而对热导率的降低产生作用。

根据测得的 Seebeck 系数  $\alpha$ 、电导率  $\sigma$  和热导率  $\kappa$ , 可计算出样品两个不同方向上的无量纲热电优值  $ZT$ , 如图 4 所示。由于样品电热传输性能具有强烈的各向异性, 样品的  $ZT$  值同样具有显著的各向异性。沿着烧结压力方向上样品表现出较大的 Seebeck 系数和较小的热导率, 在此方向上样品具有较大的  $ZT$  值, 在 700 K 时, 其最大  $ZT$  值达到 0.56。而在垂直烧结压力的方向, 710 K 时  $ZT$  值仅为 0.33。这与其它具有层状结构的材料, 如碲化铋, 易在垂直于压力上具有较好的热电性能不同<sup>[13]</sup>, 这或许与  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物的 Seebeck 系数具有显著的各向异性有关。从图 4 也可看出, 相比 Shi 等<sup>[12]</sup>采用熔融热压法制备的材料, 本实验获得的样品表现出更强的取向性。一般化学法制备材料的热电性能要远低于物理技术制备的材料, 本研究采用超声化学方法结合还原热处理技术得到的多晶  $\text{In}_4\text{Se}_3$  化合物与物理法制备材料的热电性能相当。这与实验制备的前驱粉体不含有机还原剂, 并在后续的处理和烧结过程能够得到纯净、单相和高致密度的材料有关。

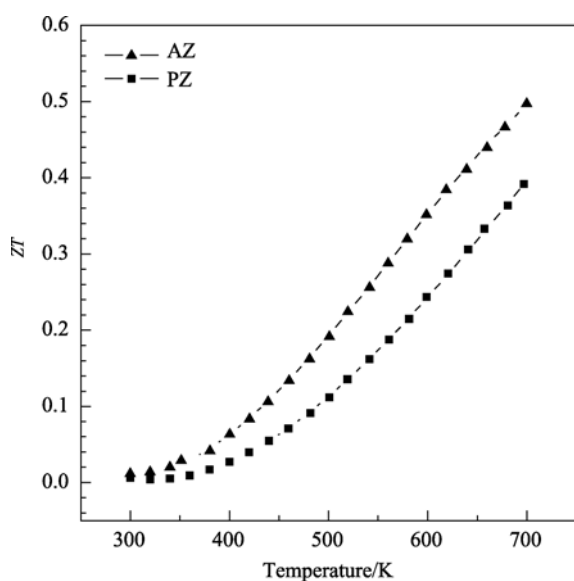


图 4 样品的不同方向  $ZT$  值随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependences of  $ZT$  value of the sample in different directions

### 3 结论

采用超声化学结合还原热处理的方法合成了  $\text{In}_4\text{Se}_3$  热电化合物粉体, 并利用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备了致密的块体材料, 对材料的微结构和热电性能进行了系统研究。块体材料的电热传输性能在垂直和平行 SPS 压力方向上表现出显著的各向异

性, 平行于压力方向表现出较高的 Seebeck 系数和较低的热导率, 从而具有较大的热电性能, 其最大  $ZT$  值在 700 K 时可达到 0.56, 这与其它物理方法得到  $\text{In}_4\text{Se}_3$  多晶块体材料的热电性能相当。

### 参考文献:

- [1] Loffe A F. Semiconductors Thermoelements and Thermoelectric Cooling. Interscience Publishers, New York-London, 1961.
- [2] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**: 105–114.
- [3] Tritt T M. Thermoelectric materials: holey and unholey semiconductors. *Science*, 1999, **283**(5403): 804–805.
- [4] Bell L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321**(5895): 1457–1461.
- [5] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, *et al.* New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2007, **19**(8): 1043–1053.
- [6] Minnich A J, Dresselhaus M S, Ren Z F, *et al.* Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy & Environmental Science*, 2009, **2**(5): 466–479.
- [7] Rhyee J S, Lee K H, Lee S M, *et al.* Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in  $\text{In}_4\text{Se}_3$ -delta crystals. *Nature*, 2009, **459**(7249): 965–968.
- [8] Bercha D M, Rushchanskii K Z, Sznajder M. Phonon spectrum of the layered  $\text{In}_4\text{Se}_3$  crystal. *Physica Status Solidi (b)*, 1999, **212**(2): 247–261.
- [9] Scherrer H, Scherrer S. Bismuth Telluride, Antimony Telluride, and Their Solid Solutions. CRC Handbook of Thermoelectrics; Rowe, DM, Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.
- [10] Drabble J R, Goodman C. Chemical bonding in bismuth telluride. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1958, **5**(1/2): 142–144.
- [11] Rhyee J S, Cho E, Lee K H, *et al.* Thermoelectric properties and anisotropic electronic band structure in the InSe compounds. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(21): 212106–1–3.
- [12] Shi X, Cho J Y, Salvador J R, *et al.* Thermoelectric properties of polycrystalline InSe and InTe. *Applied Physics Letters*, 2010, **96**(16): 162108–1–3.
- [13] Yan X, Poudel B, Ma Y, *et al.* Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . *Nano Letters*, 2010, **10**(9): 3373–3378.