

高优值系数 In_4Se_3 多晶的制备及其热电输运特性

赵 然, 马立民, 郭 福, 胡扬端瑞, 舒雨田

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

摘 要: 分别采用不同的熔炼、退火工艺, 结合放电等离子烧结方法制备了块状多晶 In_4Se_3 热电材料。研究了熔炼时间和退火时间对材料物相、成分、显微结构及热电性能的影响。熔炼后铸锭中存在 In 及 InSe 杂相, Se 缺失量随熔炼时间的延长而增加, 使得样品载流子浓度增大, 电导率有所提高, 熔炼 48 h 样品 ZT 值相对较高。在确定熔炼工艺的基础上, 进行不同时间的退火处理后, InSe 相消失, 显微结构中分布有较大尺寸的台阶状结构, 这种台阶状结构有利于降低热导率, 而对电导率无明显影响。实验结果表明: 一定程度延长熔炼时间、退火时间对提高样品的热电性能有积极作用, 其中熔炼 48 h 再退火 96 h 后的样品 ZT 值最高, 在 702 K 达到 0.83, 比文献值提高约 32%。

关 键 词: In_4Se_3 ; 热电性能; 真空熔炼; 退火

中图分类号: TB34 文献标识码: A

Preparation and Thermoelectric Transport of Polycrystalline In_4Se_3 with High Figures of Merit

ZHAO Ran, MA Li-Min, GUO Fu, HU Yang-Duan-Rui, SHU Yu-Tian

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Polycrystalline In_4Se_3 thermoelectric materials were synthesized in the processing sequence of vacuum melting, annealing and spark plasma sintering. The effect(s) of melting and annealing duration periods on the phase, composition, microstructure, and thermoelectric properties of polycrystalline In_4Se_3 were investigated. After the melting process, both In and InSe phase were detected in the ingots. With increasing melting duration time, an increase in Se deficiency was observed, leading to an increase of carrier concentration, which contributed to the observed improvement of electrical conductivity. The specimen melted for 48 h showed relatively higher ZT . Thus on the basis of 48 h melting process, the ingots were then annealed for different periods of time, which eliminated the presence of InSe phase. After annealing, scattered large step-like structures were observed in the matrix, which favored the reduction of thermal conductivity but had no significant influence on the electrical conductivity. The ZT was significantly enhanced to 0.83 at 702 K by extending melting and annealing duration time to 48 h and 96 h, respectively, which is 32% higher than that reported in literature. It was concluded that both the extension of melting and annealing duration periods could improve the thermoelectric performance of polycrystalline In_4Se_3 .

Key words: In_4Se_3 ; thermoelectric properties; vacuum melting; annealing

热电材料可以实现热能与电能之间的转换, 是一种无污染的新型能源材料^[1]。但是热电材料的转

收稿日期: 2014-08-11; 收到修改稿日期: 2014-09-19

基金项目: 北京市人事局留学人员科技活动择优资助项目(Q2009012200801)

Prior Sci-Tech Programs of Overseas Chinese Talents Funds of Beijing Municipal Bureau of Personnel (Q2009012200801)

作者简介: 赵 然(1986—), 女, 博士研究生. E-mail: zhaoran005@emails.bjut.edu.cn

通讯作者: 郭 福, 教授. E-mail: guofu@bjut.edu.cn

化效率偏低、成本较高等限制了其进一步应用。如何提高热电材料性能和转化率已成为研究焦点^[2]。热电性能可用优值系数 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 来表征, 其中 S 、 σ 和 κ 分别为材料的 Seebeck 系数、电导率和热导率, T 为温度^[3]。由此可见, 提高材料热电性能的主要思路就在于提高 S 和 σ , 降低 κ 。元素掺杂和低维化等是改进材料热电性能的常用手段^[4]。此外, 近些年相继开发了多种具有特殊晶体结构的新型材料^[5-8]。这类材料在某项热电性能上具有较大优势, 以此为基础, 再结合其它方法, 更易于获得性能优异的材料。

In_4Se_3 化合物是近些年受到关注的一种具有复杂晶体结构的热电材料^[9], 它具有准二维层状结构, 准二维层面沿 a 轴方向堆叠, 层与层之间以范德华力相结合^[9]。这种层状结构的电荷密度波引起的 Peierls 晶格畸变大大降低了材料的热导率^[10], 采用布里奇曼法制备的 $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ 单晶 b - c 面 ZT 值在 705 K 时已达到 1.48^[9]。由此可见, In_4Se_3 化合物是一种具有实际应用前景的新型中低温热电材料。然而单晶体的制备方法复杂而昂贵, 研究的焦点现已向应用更广的多晶 In_4Se_3 材料转移^[11-16]。目前合成多晶 In_4Se_3 的方法有很多, 主要分为物理方法和化学合成^[17]。其中物理方法合成多晶 In_4Se_3 常采用真空熔炼^[15-16]技术, 但这一过程可能导致杂相的生成^[15-16]。另外, 在热处理过程中, Se 的挥发会导致 In_4Se_3 的成分及显微结构发生变化。以上因素都会影响最终样品的热电性能。本工作重点探索真空熔炼时间和退火时间对 In_4Se_3 样品的成分、显微结构及热电性能的影响。

1 实验方法

1.1 材料制备

实验采用高纯 In 粒(99.999%)、Se 块(99.99%)为原料, 根据 In_4Se_3 化学计量比称取原料, 其中 In 过量 3wt%。熔炼过程如下: 将原料密封于真空石英管中, 加热至 920℃^[15]并分别保温 12、24 和 48 h^[18], 随后在水中进行淬火处理。退火处理是在熔炼 48 h 并淬火的基础上, 将石英管加热至 450℃并分别保温 0、48、96 和 144 h, 然后随炉冷却至室温。分别将熔炼后和退火后的铸锭进行球磨破碎成粉, 并取适量粉体装入石墨模具($\phi 20\text{ mm}\times 45\text{ mm}$), 采用 SPS 在 400~420℃温度下烧结成块体, 烧结压力为 50 MPa, 保温 8~10 min, 升温速率~80 °C/min。

1.2 表征及测试

烧结体的物相组成通过 XRD-7000 型 X 射线衍

射仪(X-Ray Diffraction, XRD)(Cu K α 射线, 波长 $\lambda=0.15418\text{ nm}$)进行确定, 元素含量采用 Magix (PW2403)型 X 射线荧光光谱仪(X-Ray Fluorescence, XRF)进行测定。用 Hitachi SU 8020 型扫描电子显微镜观察烧结体断口形貌。用标准四探针法(ULVAC ZEM-2)在氦气气氛下测定电阻率 ρ , 电导率则通过 $\sigma=1/\rho$ 计算得到。在 30~40 K 的温差 ΔT 下, 测定样品的温差热电动势 ΔE , Seebeck 系数 S 则根据 ΔE - ΔT 作图得到的斜率确定。样品的比热容(C_p)和扩散系数 λ 采用激光微扰法(ULVAC TC-7000)于真空下测定, 热导率 κ 根据实测的比热容 C_p 、扩散系数 λ 及密度 d , 通过 $\kappa=C_p\lambda d$ 计算得到。霍尔系数 R_H 采用 Accent HL5500 型霍尔效应测试系统进行测试, 载流子浓度及载流子迁移率分别由 $n=1/(R_H\times 1.6\times 10^{-19})$ 和 $\mu=R_H/\rho$ 计算得到。

2 结果与讨论

2.1 熔炼时间的影响

图 1 为在 920℃ 分别熔炼 12、24、48 h 得到样品的 XRD 图谱。各样品主相均为 In_4Se_3 相, 并含有痕量 In 单质及 InSe 相。由 In-Se 二元相图^[19]可知, In_4Se_3 的生成是包晶反应过程, 通过液相 In 与初生 InSe 相反应而得。实际制备过程为非平衡过程, 反应进行得不充分, 因此会出现包晶偏析, 即铸锭中存在 InSe 相。表 1 为各铸锭元素含量测试结果, 由表可以看出, 随着熔炼时间延长, 样品中 Se 含量逐步降低, 即 Se 缺失量逐步增加。这与 Se 元素具有较高的蒸汽压有关^[20], 易于由液相转变为气相。因此, 随着熔炼时间的延长, Se 缺失量持续增加。

图 2(a)给出了不同熔炼时间得到样品的电导率随着温度变化关系曲线。各样品的电导率随温度升

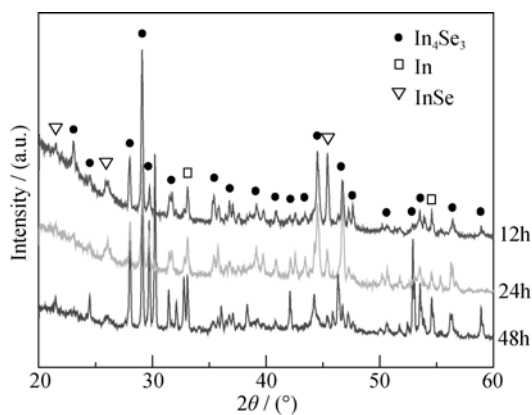


图 1 不同熔炼时间得到样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns for the specimens melted for different periods

表 1 不同熔炼时间获得样品的 XRF 测试结果
Table 1 XRF results for the specimens melted for different periods

Melting time/h	In/at%	Se/at%	In:Se
12	59.37	40.63	4:2.74
24	59.70	40.30	4:2.70
48	61.16	38.84	4:2.54

高而增加, 表现出半导体特性^[21]。熔炼 24 h 和 48 h 的样品电导率高于熔炼 12 h 的样品。电导率可表示为载流子浓度及载流子迁移率的函数^[21]:

$$\sigma = ne\mu \tag{1}$$

式中 n 为载流子浓度, e 为载流子电量, μ 为载流子迁移率。各样品室温的电输运性能参数如表 2 所示, 随着熔炼时间的延长, 样品载流子浓度增加, 这可能是由于 Se 缺失量随着熔炼时间的延长而增加, 进而样品中产生的 Se 空位数量增加, 向体系提供更多的电子, 从而使载流子浓度增加。各样品载流子迁移率虽然有一定程度的下降, 但其影响小于载流子浓度的影响, 因而电导率在一定程度上得到提升。

图 2(b)为各样品 Seebeck 系数随温度变化关系曲线。在整个测试温区内各样品 Seebeck 系数均为负值, 呈 n 型传导^[9]。随着熔炼时间的延长, Seebeck 系数随载流子浓度的变化关系(表 2)与电导率有所不同。由于 Seebeck 系数与散射因子及载流子浓度有关^[22]:

$$S = \gamma - \ln n \tag{2}$$

式中 γ 为散射因子, n 为载流子浓度。虽然随着熔炼时间延长, 样品的载流子浓度提高, 但 Se 空位数量增加, 对载流子的散射加强, 增大了散射因子 γ , 从而有利于提高 Seebeck 系数^[23]。此外, In 及 InSe 杂相的界面对载流子也起到了一定的散射作用^[23]。因此, 熔炼 48 h 的样品 Seebeck 系数比熔炼 24 h 的样品有所提高。

图 2(c)为各样品热导率随温度变化曲线, 由图可见, 各样品热导率在较高温度下(652~702 K)差别不大。根据文献中 In_4Se_3 样品 ZT 值随温度升高而单调上升的规律可知^[9, 16, 24-25], In_4Se_3 的最佳工作温区较高。因此, 本实验中不同熔炼时间对样品热导率的影响不大, 还需通过其它方法来降低热导率, 以

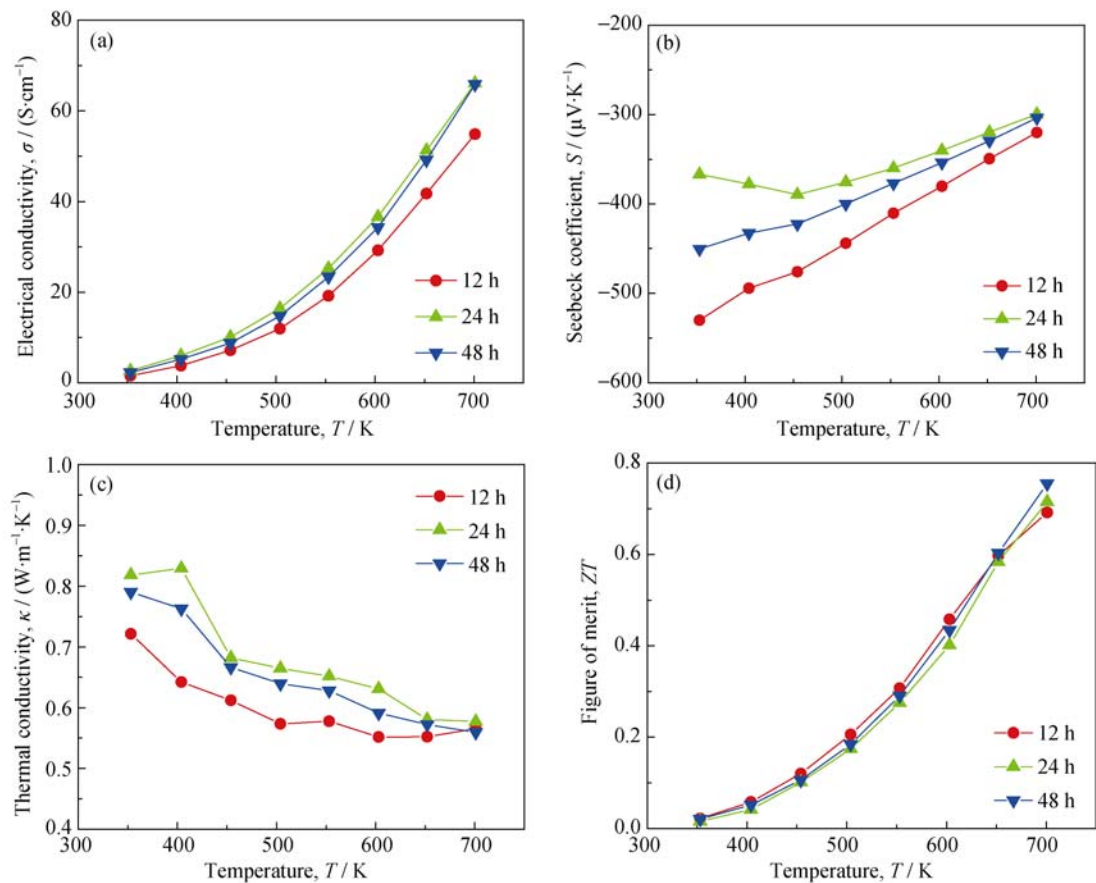


图 2 不同熔炼时间获得样品热电性能随温度变化关系曲线
Fig. 2 Temperature dependence of thermoelectric property for the specimens melted for different periods
(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Thermal conductivity and (d) ZT value

表 2 不同熔炼时间获得样品的室温电输运性能

Table 2 Electrical properties at room temperature for the specimens melted for different periods

Melting time/h	Carrier concentration/cm ⁻³	Carrier mobility/(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)
12	-2.22×10 ¹⁷	184.95
24	-4.65×10 ¹⁷	138.59
48	-5.42×10 ¹⁷	116.03

获得更高的热电性能。

计算得到各样品的 ZT 值随温度变化曲线如图 2(d) 所示。在电导率、Seebeck 系数和热导率的共同作用下, 各样品的 ZT 值相近, 随着温度变化趋势一致。其中熔炼 48 h 的样品在 702 K 时 ZT 值最高为 0.76。这一数值与文献[9]中退火后 $\text{In}_4\text{Se}_{2.35}$ 单晶 b - c 面的 ZT 最高值(1.48, 705 K)相比有明显差距。通过对比熔炼 48 h 样品和文献[9]中退火 $\text{In}_4\text{Se}_{2.35}$ 单晶 b - c 面的各项热电性能数据可以看出, 熔炼 48h 样品在 300~702 K 温度范围内电导率约为 1~66 S/cm, 热导率约为 0.55~0.85 W/(m·K), 均低于文献数值(电导率约为 1~170 S/cm, 热导率约为 0.7~1.2 W/(m·K)), 且电导率的不利影响更为显著。根据公式(1), 电导率与载流子浓度和载流子迁移率有关。由于两个样品的载流子浓度相差不大, 所以载流子迁移率成为影响电导率的主要因素。单晶具有成分均匀、无杂质、孔洞等缺陷的优点, 而多晶材料中则难以避免孔洞、疏松、杂质等缺陷, 尤其是多晶中存在的大量晶界, 会对载流子形成散射, 使弛豫时间减小, 导致载流子迁移率显著减小, 进而多晶材料的电导率明显低于单晶材料^[26-27]。

2.2 退火时间的影响

经退火处理后, 通过与 In_4Se_3 相的标准卡片 (PDF 83-0039) 对比可以看到, 各样品衍射峰峰位、相对强度与标准卡片基本一致, 因此各样品主相为 In_4Se_3 相(图 3), 且未检测到 InSe 相, 说明在退火过程中 InSe 相已通过原子间互扩散作用转化为 In_4Se_3 相。由于 In_4Se_3 具有准二维层状结构, 层面沿 a 轴方向堆叠, 在 SPS 过程中压力作用使晶粒有可能产生一定程度的择优取向, 即晶体学 a 轴方向平行于压力方向, c 轴方向垂直于压力方向^[12]。而 In_4Se_3 的传导路径主要沿 c 轴方向^[11], 那么晶粒的择优取向会使其热电性能呈现明显的各向异性。因此对晶粒的取向程度进行分析, In_4Se_3 的晶粒沿垂直于 a 轴的 ($h00$) 晶面的取向程度可以用取向因子 f 来表征, 采用 Lotgering 方法计算^[28]:

$$f = \frac{P - P_0}{1 - P_0} \tag{3}$$

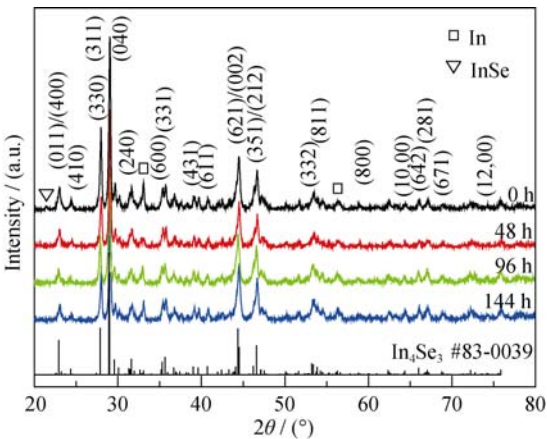


图 3 不同退火时间后样品 XRD 衍射花样
Fig. 3 XRD patterns for specimens annealed for different periods

$$P_0 = \frac{I_0(h00)}{\sum I_0(hkl)} \tag{4}$$

$$P = \frac{I(h00)}{\sum I(hkl)} \tag{5}$$

其中 $I(h00)$ 和 $I(hkl)$ 分别为 ($h00$) 和 (hkl) 晶面衍射峰的相对强度, P_0 和 P 分别为晶粒无序排布和存在择优取向的情况。退火 0、48、96 和 144h 获得样品的取向因子 f 分别为 0.021、0.016、0.011 和 0.017, 说明经 SPS 烧结后, 由 XRD 未能检测到明显的织构取向^[29], 这与 Shi 等的实验结果一致^[12]。表 3 为不同退火时间获得样品的 XRF 测试结果, 可以看出退火时间对样品成分的影响很小。这是因为退火温度在 In 与 Se 元素的熔点之下, 且经过熔炼步骤后的铸态样品不再是 In、Se 单质混合形态, 而是以 In_4Se_3 化合物为主, 因此元素挥发在退火过程中极其有限。

图 4 为各样品经不同时间退火后 SPS 烧结块体的断口形貌照片, 不难看出, 未退火处理样品(图 4(a))与经退火处理样品(图 4(b)~(d))的断口形貌呈现一定差异。退火后样品断口分散有较大尺寸的台阶状结构, 台阶厚度为亚微米尺度(图 4(e))。这种较大尺寸台阶状结构的形成可能是退火过程中少数晶粒异常长大的结果。如前所述, 熔炼后的铸锭中存在 In 及 InSe 杂相, 在后续退火过程中弥散分布的第二相将阻碍晶界迁移, 部分未受到阻碍的晶界迅

表 3 不同退火时间获得样品的 XRF 测试结果
Table 3 XRF results for the specimens annealed for different periods

Annealing time/h	In/at%	Se/at%	In: Se
0	61.16	38.84	4: 2.54
48	61.04	38.96	4: 2.53
96	61.27	38.73	4: 2.53
144	61.19	38.81	4: 2.54

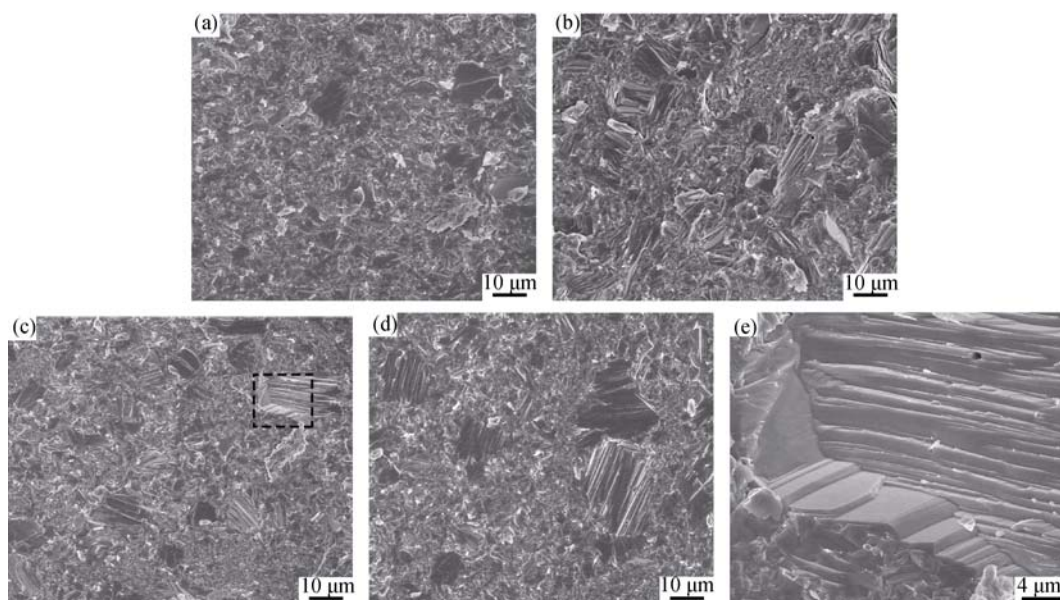


图 4 不同退火时间样品 SPS 烧结断口形貌

Fig. 4 Fractographies of the specimens annealed for different periods

(a) 0 h; (b) 48 h; (c) 96 h; (d) 144 h; (e) Enlarged image of (c)

速迁移, 因而有少数晶粒发生异常长大^[30]。此外, 在 SPS 过程中, 在外界压力作用下, 晶粒发生旋转和重排, 当一部分相接触的晶粒取向一致时直接合并, 在材料致密化的同时发生晶粒长大^[31-32]。因此,

经退火并烧结得到的样品中观察到分散的较大尺寸台阶状结构。而断口呈台阶状主要与 In_4Se_3 晶体结构中的范德华力易于断开有关^[9, 16, 33]。

不同退火时间样品的热电性能如图 5 所示。由

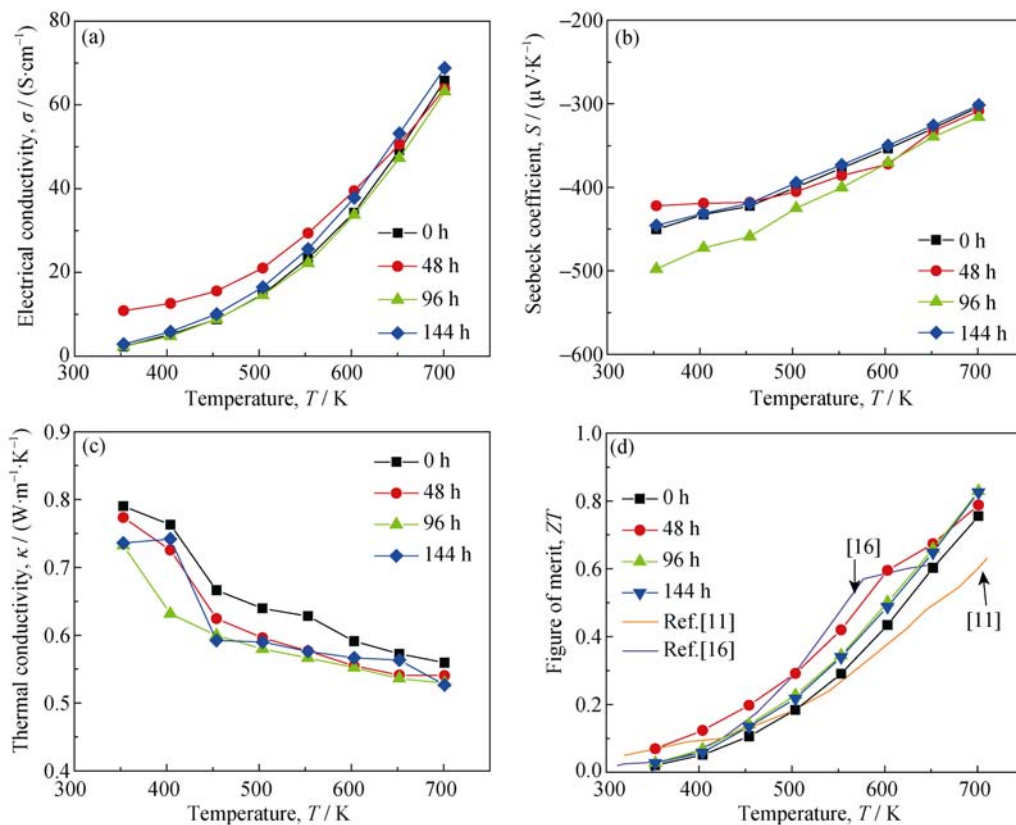


图 5 不同退火时间样品热电性能随温度变化关系曲线

Fig. 5 Temperature dependence of thermoelectric property for specimens annealed for different periods

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Thermal conductivity; (d) ZT value^[11, 16]

图 5(a)与图 5(b)可见,各样品的电导率及 Seebeck 系数在中高温区(553~702 K)无显著差异。如前所述, In_4Se_3 材料的适宜工作温区为较高温区。因此,本实验中不同退火时间对样品电导率及 Seebeck 系数影响不大。由图 5(c)各样品热导率随温度变化关系曲线可以看到,经退火处理的样品热导率比未退火样品有所降低。这可能是由于退火后样品显微结构的变化所导致的。经退火处理后,样品中分布有较大尺寸的台阶状结构,台阶厚度为亚微米尺度,这大大增加了晶界数量,增强了对声子的散射,使热导率降低。图 5(d)为不同时间退火后的各样品 ZT 值,退火 96 和 144 h 的样品 702 K 的 ZT 值相对较高,均为 0.83,比文献[11]和[16]中采用熔炼或烧结法制备的多晶 $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ 的 ZT 值提高约 32%。综合考虑样品的热电性能与制备周期,获得的优化工艺为熔炼 48 h 后退火 96 h。

3 结论

实验通过真空熔炼、退火结合放电等离子烧结法制备了块状多晶 In_4Se_3 热电材料,并探讨了不同熔炼时间和退火时间对样品热电性能的影响。由实验结果可知,熔炼时间和退火时间对样品热电性能的影响机制有所不同。其中熔炼时间的变化对样品的化学组成有一定影响,且随熔炼时间延长,Se 缺失量增大,Se 空位增多,从而提供了更多电子,在一定程度上提高了材料的电导率。而退火时间的变化则对样品的显微结构产生了影响。经退火处理后,样品断口中分布有较大尺寸的台阶状结构,台阶厚度为亚微米尺度,这种台阶状结构的存在增强了对声子的散射,降低了材料的热导率,使最终的优值系数得到提升。

本实验最终确定的优化参数为熔炼 48 h 后退火 96 h,所制备的多晶 In_4Se_3 热电材料 ZT 值最高达到 0.83(702 K),比文献中采用熔炼或烧结法制备的多晶 In_4Se_3 材料提高约 32%($ZT_{\max}=0.63^{[11]}$, 710 K)。

参考文献:

- [1] ZEBARJADI M, ESFARJANI K, DRESSELHAUS M S, *et al.* Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(1): 5147–5162.
- [2] FERGUS J W. Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, **32**(3): 525–540.
- [3] 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.
- [4] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [5] ZHAO LI-DONG, LO SHIH-HAN, ZHANG YONG-SHENG. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, **508**(7496): 373–377.
- [6] YU BO, LIU WEI-SHU, CHEN SHUO, *et al.* Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer. *Nano Energy*, 2012, **1**(3): 472–478.
- [7] ZEVALKINK A, ZEIER W G, POMREHN G, *et al.* Thermoelectric properties of Sr_3GaSb_3 -A chain-forming Zintl compound. *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**(10): 9121–9128.
- [8] ZHAO LI-DONG, HE JIA-QING, BERARDAN D, *et al.* BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials. *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**(9): 2900–2924.
- [9] 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.
- [10] CHIRITESCU C, CAHILL G D, NGUYEN N, *et al.* Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe_2 crystal. *Science*, 2007, **315**(5810): 351–353.
- [11] RHYEE J S, CHO E, LEE K H, *et al.* Thermoelectric properties and anisotropic electronic band structure on the $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**: 212106–1–3.
- [12] SHI XUN, CHO J Y, SALVADOR J R, *et al.* Thermoelectric properties of polycrystalline In_4Se_3 and In_4Te_3 . *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **96**: 162108–1–3.
- [13] LIN ZHI-SHENG, CHEN LING, WANG LI-MIN, *et al.* A promising mid-temperature thermoelectric material candidate: Pb/Sn-codoped $\text{In}_4\text{Pb}_x\text{Sn}_y\text{Se}_3$. *Adv. Mater.*, **25**(34): 4800–4806.
- [14] LI GEN, YANG JUN-YOU, LUO YU-BO, *et al.* Improvement of thermoelectric properties of In_4Se_3 bulk materials with Cu nanoinclusions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2013, **96**(9): 2703–2705.
- [15] HUO DE-XUAN, TANG GUANG-HONG, FU CHEN-GUANG, *et al.* Synthesis and transport properties of $\text{In}_4(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$. *J. Electron. Mater.*, 2011, **40**(5): 1202–1205.
- [16] LIM Y S, CHO J Y, LEE J K, *et al.* Microstructures and thermoelectric properties of spark plasma sintered In_4Se_3 . *Electron. Mater. Lett.*, 2010, **6**(3): 117–121.
- [17] LIU DAN-DAN, WANG SHAN-YU, TANG XIN-FENG. Thermoelectric properties of In_4Se_3 synthesized by combining sonochemical and SPS method. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(2): 201–204.
- [18] ZHAO RAN, SHU YU-TIAN, GUO FU. Enhanced thermoelectric properties of n-type polycrystalline $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ compounds via thermally induced Se deficiency. *Funct. Mater. Lett.*, 2014, **7**(3): 1450025.

- [19] OKAMOTO H. In-Se (Indium-selenium). *J. Phase Equilib. Diff.*, 2004, **25**(2), 201.
- [20] 戴永年, 杨 斌. 有色金属材料的真空冶金. 北京: 冶金工业出版社, 2000: 20–27.
- [21] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学, 4 版. 北京: 国防工业出版社, 1994: 100.
- [22] HAN ZHI-MING, ZHANG XIN, LU QING-MEI, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of $(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x)_{0.4}(\text{Mg}_2\text{Sn})_{0.6}$ alloys. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(8): 822–826.
- [23] 高 敏, 张景韶. 温差电转换及其应用. 北京: 兵器工业出版社. 1996: 32–38.
- [24] YANG JUN-YOU, WU JIN, LI GEN, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of polycrystalline $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ by mechanical alloying and hot pressing. *J. Electron. Mater.*, 2012, **41**(6): 1077–1080.
- [25] ZHU G H, LAN C, WANG H, *et al.* Effect of selenium deficiency on the thermoelectric properties of n-type $\text{In}_4\text{Se}_{3-x}$ compounds. *Phys. Rev. B*, 2011, **83**: 115201–1–4.
- [26] SHI XUN, XI LI-LI, YANG JIONG, *et al.* Basic physics in thermoelectrics. *Physics*, 2011, **40**(11): 710–718.
- [27] LV QIANG, RONG JIAN-YING, ZHAO LEI, *et al.* Influence of process parameters on the electrical properties of n-type and p-type Bi_2Te_3 -based pseudo-ternary thermoelectric materials by the hot-pressing method. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(7): 3321–3326.
- [28] TAKAO MORIMURA, TAKAHIRO YAMAGUCHI, TAKUYA KOJIMA, *et al.* Microstructures and thermoelectric properties of sintered misfit-layered cobalt oxide. *J. Electron. Mater.*, 2014, **43**(6): 1603–1607.
- [29] YIN ZHEN-ZHONG, ZHU TIE-JUN, SHEN JUN-JIE, *et al.* Effect of preparation methods on thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ bulk alloys. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2011, **21**(8): 1916–1920.
- [30] 徐恒钧, 刘国勋. 材料科学基础. 北京: 北京工业大学出版社. 2009: 392–393.
- [31] WANG HONG-TAO, WANG XU, YU YONG-NING. Study of grain growth of nanocrystalline WC/Co powder in the early stage of sintering. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2005, **33**(1): 18–21.
- [32] LIU XUE-MEI, SONG XIAO-YAN, LIU WEN-BIN, *et al.* Characterization of cemented carbides prepared by hot pressing and spark plasma sintering. *Journal of Chinese Electron Microscopy Society*, 2009, **28**(1): 1–5.
- [33] LOSOVYJ Y B, KLINKE M, CAI E, *et al.* The electronic structure of surface chains in the layered semiconductor $\text{In}_4\text{Se}_3(100)$. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**: 122107–1–3.