

Ge_{1-x}In_xTe 微观结构对热电性能的影响

邱小小¹, 周细应¹, 傅赞天², 孙晓萌², 王连军³, 江莞²

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620; 2. 东华大学 材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 3. 东华大学 先进玻璃制造技术教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘要: 在 GeTe 中掺杂 In 能够引入共振能级, 但其微观结构对热电性能的影响还不明确。本研究采用熔炼-淬火-退火并结合放电等离子体烧结 (SPS) 的方法制备了系列 Ge_{1-x}In_xTe 样品, 采用 XRD、SEM、激光导热仪和热电性能分析系统 (ZEM-3) 对其微观结构和热电性能进行了研究。结果表明, 随着 In 元素的掺入, Ge_{1-x}In_xTe 的晶胞体积减小、人字鱼骨结构变小、晶界增多, 导致晶格热导率降低, 获得的最低热导率为 2.16 W·m⁻¹·K⁻¹。同时, 掺杂 In 引入了共振能级, 降低了载流子浓度, 使塞贝克系数以及功率因子增大。当 In 掺杂量 x 为 0.03 时, Ge_{1-x}In_xTe 在 600 K 时获得最大 ZT 值 1.15, 比 GeTe 提升了 26.4%, 表明调整 Ge_{1-x}In_xTe 的微观结构可以有效提升热电性能。

关键词: 掺杂 In; 热导率; GeTe; 热电材料

中图分类号: TB34; O472 文献标识码: A

Influence of Ge_{1-x}In_xTe Microstructure on Thermoelectric Properties

QIU Xiaoxiao¹, ZHOU Xiying¹, FU Yuntian², SUN Xiaomeng², WANG Lianjun³, JIANG Wan²

(1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering and Science, Shanghai 201620, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Engineering Research Center of Advanced Glasses Manufacturing Technology, Ministry of Education, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The resonant levels can be introduced into GeTe by In element, however, the effect of its microstructure on thermoelectric properties still remained unclear. In this study, a series of Ge_{1-x}In_xTe samples were prepared by smelting-quenching-annealing combined with spark plasma sintering (SPS). The XRD, SEM, laser thermal conductivity instrument and thermoelectric performance analysis system (ZEM-3) were applied to study the microstructure and thermoelectric properties. Results show that, with the incorporation of In content, the unit cell volume decreases, and Heringbone structure has become smaller and grain boundaries increase, which result in a decrease in the lattice thermal conductivity. Thereby, a minimum thermal conductivity of 2.16 W·m⁻¹·K⁻¹ is obtained. Meanwhile, In doping introduces the resonant levels and decreases the carrier concentration, so the Seebeck coefficient and the power factor increase. Consequently, the maximum ZT value of 1.15 is obtained in the 0.03 sample at 600 K, which is 26.4% higher than that of GeTe. This indicates that the thermoelectric properties of Ge_{1-x}In_xTe can be effectively improved by the microstructure regulation.

Key words: In doping; thermal conductivity; GeTe; thermoelectric materials

热电材料是一种可以实现热能与电能相互转换的功能材料^[1-3], 用其制备的热电器件具有无噪音、

收稿日期: 2019-12-18; 收到修改稿日期: 2020-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(51774096, 51871053); 上海市科委科技创新行动计划基础研究领域项目(18JC1411200)

National Natural Science Foundation of China (51774096, 51871053); Basic Research Project of Science and Technology Innovation Action Plan of Shanghai Science and Technology Commission (18JC1411200)

作者简介: 邱小小(1994-), 男, 硕士研究生. E-mail: 1511921567@qq.com

QIU Xiaoxiao(1994-), male, Master candidate. E-mail: 1511921567@qq.com

通讯作者: 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; 周细应, 教授. E-mail: xiyingzhou@yahoo.com

WANG Lianjun, professor. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn; ZHOU Xiying, professor. E-mail: xiyingzhou@yahoo.com

无污染、寿命长等优点^[4-5], 被广泛应用于热电制冷^[6]和温差发电等领域^[7]。热电器件^[8]的效率通常用无量纲参数 $ZT=S^2T/(\kappa_e+\kappa_L)$ 进行衡量^[9-10], 因此制备出高 ZT 值的热电材料是提高热电器件的有效途径。GeTe 热电材料作为中温热电材料 PbTe 的替代物, 已得到广泛研究, 其内部的大量 Ge 空位易造成化学计量比的偏离, 使空穴浓度高达 10^{21} cm^{-3} , 导致较高的热导率^[11]。GeTe 存在两种晶体结构, 700 K 左右时会发生菱方结构(R3m)向立方结构(Fm $\bar{3}$ m)的转变^[12]。为了提升 GeTe 的热电性能, 通常采用掺杂或者合金化的方式。Bi^[13]、Sb^[14]和 Pb^[15]等作为施主元素掺杂, 能够有效降低载流子浓度, 从而提升塞贝克系数, 获得较大的功率因子。除此之外, 掺杂还能引入点缺陷、位错以及晶界等缺陷, 增强声子的散射^[16], 从而降低晶格热导率, 进一步提升热电性能。自 HEREMANS 等^[17]在 PbTe 基体中以 Tl 引入共振能级提升塞贝克系数以来, 共振能级成为一种提升热电性能的新方法。WU 等^[18]引入共振能级到 GeTe 材料中, 拉开了 IIIA 族元素(In、Al、Ga)掺杂 GeTe 的序幕^[19], 但是他们仅从理论和热电性能方面展开了分析, 并未深入研究 GeTe 的微观结构, LEE 等^[20]对 GeTe 基热电材料的微观结构做了详细的研究, 但并未深入分析该结构对热电性能的影响。本研究采用熔炼-淬火-退火并结合放电等离子体烧结(SPS)的方法, 通过改变 In 掺杂量调控 GeTe 的微观结构, 借助 XRD、SEM、激光导热仪和 ZEM-3 等对其微观结构和热电性能进行表征, 系统分析微观结构与热电性能之间的关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

按照化学计量比 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}(x=0\sim 0.03, 0.05, 0.10)$ 分别称取碲块(99.999%, 阿拉丁)、锗粒(99.999%, 阿拉丁)和铟粒(99.999%, 国药)于石英管中, 在氩气的保护下进行高温封装, 并在 950 °C 熔炼 6 h, 以冷水淬火, 随后置于 700 °C 的热处理炉中退火 72 h, 将铸块研成粉并过 200 目(74 μm)的筛子。称取 1 g 粉体置于石墨模具中, 用 SPS 设备在 550 °C / 50 MPa/3 min 条件下烧结成块体。

1.2 性能表征

用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/Max2550 PC, Japan)表征样品的物相结构; 用扫描电镜(FE-SEM, S-4800, Japan Hitachi)分析样品的微观结构及形貌特征; 运用公式 $\kappa=\rho DC_p$ 计算热导率, 其中, 用激光导热仪测得热扩散系数(D), 通过排水法测得密度

(ρ), 通过差示扫描量热仪(DSC)获得热容(C_p); 通过 ZEM-3 直接测得电导率(σ)和塞贝克系数(S); 通过霍尔测试系统测试载流子浓度(n_H)和迁移率(μ_H)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1(a)为不同 In 掺杂量粉体样品的 XRD 图谱。当 $x=0.10$ 时析出 Ge 第二相, 其余样品的衍射峰均与 GeTe 标准卡片(PDF47-1079, R3m)相对应, 表明粉体的纯度较高。为了进一步研究样品物相结构的差异, 对 GeTe 的特征峰(024)、(220)^[21]进行局部放大, 可以看出随着 In 含量的增加, (220)衍射峰逐渐向低角度方向移动, 而(024)衍射峰逐渐向高角度方向移动, 由布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ 可知, (220)对应的晶面间距逐渐增大, (024)对应的晶面间距逐渐减小。因为 In 进入 GeTe 中占据 Ge 的位置, 造成不同原子面发生了不同程度的畸变, 产生了质量波动^[11,13], 增强了对声子的散射作用, 从而降低了晶格热导率。为了获得更加准确的晶格常数的变化规律, 对 XRD 结果进行精修^[22], 数据如表 1 所示, 随着 In 含量的增加, 晶格常数逐渐减小, 造成晶胞体积减小。这是因为 In 的离子半径(0.062 nm)小于 Ge 的离子半径(0.073 nm)。图 1(b)为烧结后块体样

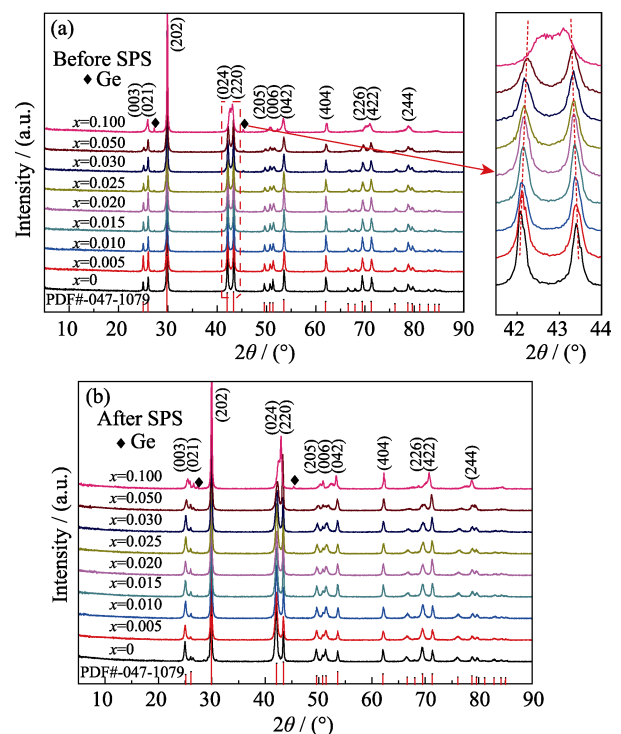


图 1 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ compounds
(a) Before SPS; (b) After SPS

表 1 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 晶格常数及晶胞体积

x	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
0	0.4165	0.4165	1.0667	0.160284
0.01	0.4167	0.4167	1.0656	0.160234
0.02	0.4170	0.4170	1.0639	0.160204
0.03	0.4173	0.4173	1.0627	0.160278
0.05	0.4175	0.4175	1.0604	0.160037
0.10	0.4192	0.4192	1.0449	0.159058

品的 XRD 图谱,可以看出仍为菱方结构的 GeTe,未产生杂相,说明烧结过程没有改变样品的物相结构。

2.2 XPS 价态分析

图 2 为 $x=0, 0.015, 0.03$ 样品的 X 射线光电子能谱图(XPS)。全谱扫描(图 2(a))的扫描范围为 0~1200 eV,结果显示样品的主要元素为 Ge、Te、In;为了分析元素的价态^[21],对其中的三种元素分别进行窄区域高分辨扫描(图 2(b~d)),结果显示: Ge3d 的结合能为 32.8 eV,对应于 Ge 原子的 3d 轨道,可以断定 Ge 原子在 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 中以 Ge^{2+} 的形式存在;在 $x=0$ 时不存在 In 原子的 3d 轨道,随着 In 的掺入,其结合能逐渐增大,在 $x=0.03$ 时的结合能为 444 eV,断定 In 原子在 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 中以 In^{2+} 的形式存在; $\text{Te}3d_{3/2}$ 和 $\text{Te}3d_{5/2}$ 的结合能分别为 572 和 583 eV, Te

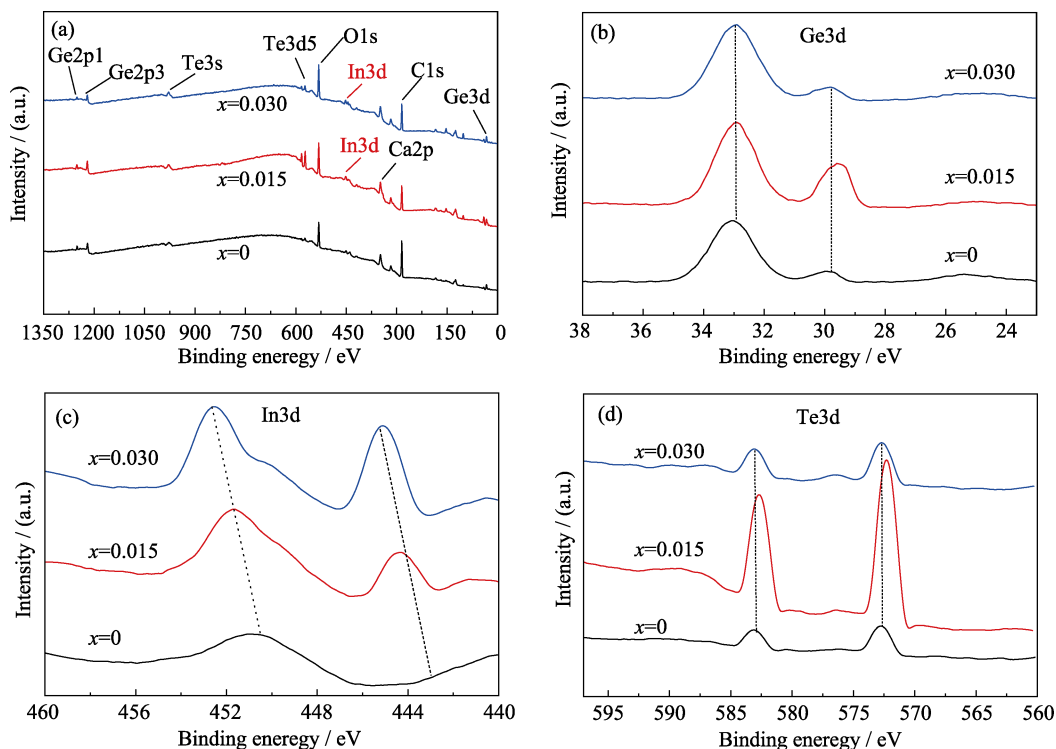
的 3d 能级具有自旋耦合分裂的特点,这两个峰的结合能强度比为 3:2,由此可断定 Te 为 -2 价^[21]。In 与 Ge 均为 +2 价,因此在 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 中掺杂 In 可取代 Ge 的位置。

2.3 能谱分析

为了进一步研究各元素在基体中的存在形式和分布状况,对 $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ 进行了区域元素面扫描(图 3)。从图中可以看出,样品中含有 Ge、In、Te 元素,且分布均匀,未发现其他元素。为了确定样品的化学组成,将三种元素的原子百分比(见表 2)换算成实际的化学组成,其化学式为 $\text{Ge}_{0.936}\text{In}_{0.025}\text{Te}$,偏离了预期的化学组成。这可能是由于测量误差和源自形成 GeTe 合金时的偏差。

2.4 断面形貌分析

图 4 为 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的断面 SEM 照片,从照片中可以看出典型的人字鱼骨结构^[20]。随着 In 掺杂量的增加,人鱼骨形晶粒变得细小、无序,晶界增多^[23],这会增强声子的散射,降低晶格热导率^[24]。人字鱼骨晶粒的减小主要是由于 In 在掺杂过程中逐步占据 Ge 位,造成晶胞体积减小,晶粒减小^[25]。当 $x>0.05$ 时,人字鱼骨结构开始减少;当 $x=0.10$ 时,这种结构逐渐消失,晶界减少而热导率升高。样品的密度通过排水法测得,结果表明,所有样品的相对密度(d)均能达到 97% 以上(见表 3)。

图 2 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 样品的 X 射线光电子能谱图Fig. 2 XPS patterns of $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$

(a) Full scan spectrum; (b) Binding energy of Ge3d; (c) Binding energy of In3d; (d) Binding energy of Te3d

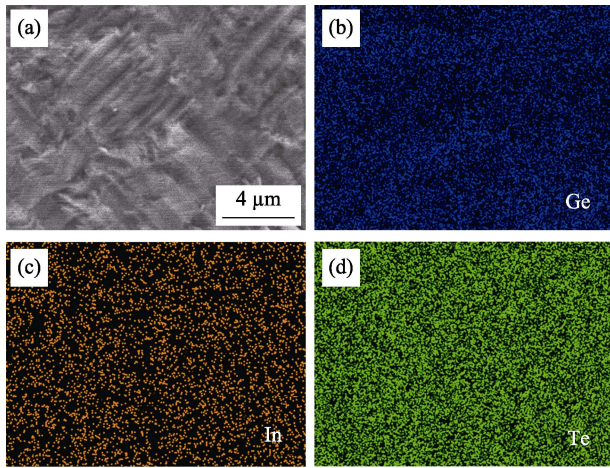


图 3 $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ 的 EDS 分析结果
 Fig. 3 EDS mapping of the elements in $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$
 (a) Fractured surface of $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$; (b-d) Corresponding compositional mapping

表 2 $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$ 的元素信息表
 Table 2 Information of different elements of $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Te}$

Element	Atomic number	Mass/%	Normalized quality/%	Atom/%	Abs. error/%
Te	52	64.25	64.28	50.38	1.89
Ge	32	34.24	34.26	47.18	1.91
In	49	1.43	1.46	1.27	0.07

2.5 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的热电性能

图 5(a)为 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的电导率(σ)随温度的变化曲线。随着温度的升高,样品(除 $x=0.10$ 外)的 σ 逐渐下降,这是典型的简并半导体(重掺杂、窄带隙)的特征^[21]。同时,随着 In 含量的增加, σ 逐渐下降,这是因为 In 逐渐取代了晶格中 Ge 的位置,使载流子浓度从 1.632×10^{21} 下降到 $4.083 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (如表 3 所示),迁移率从 35.31 降低到 $5.521 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。此

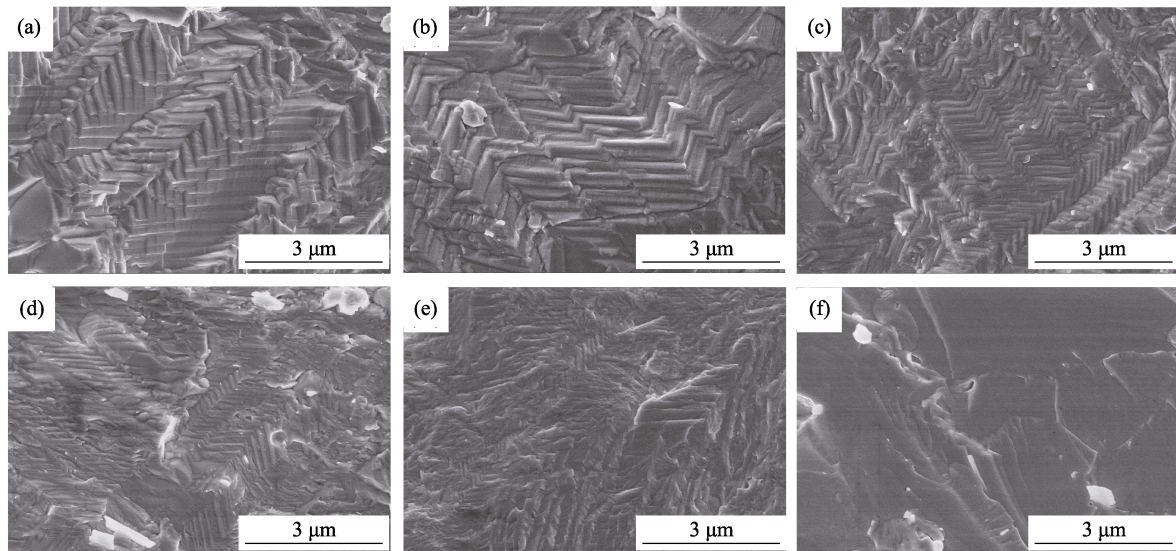
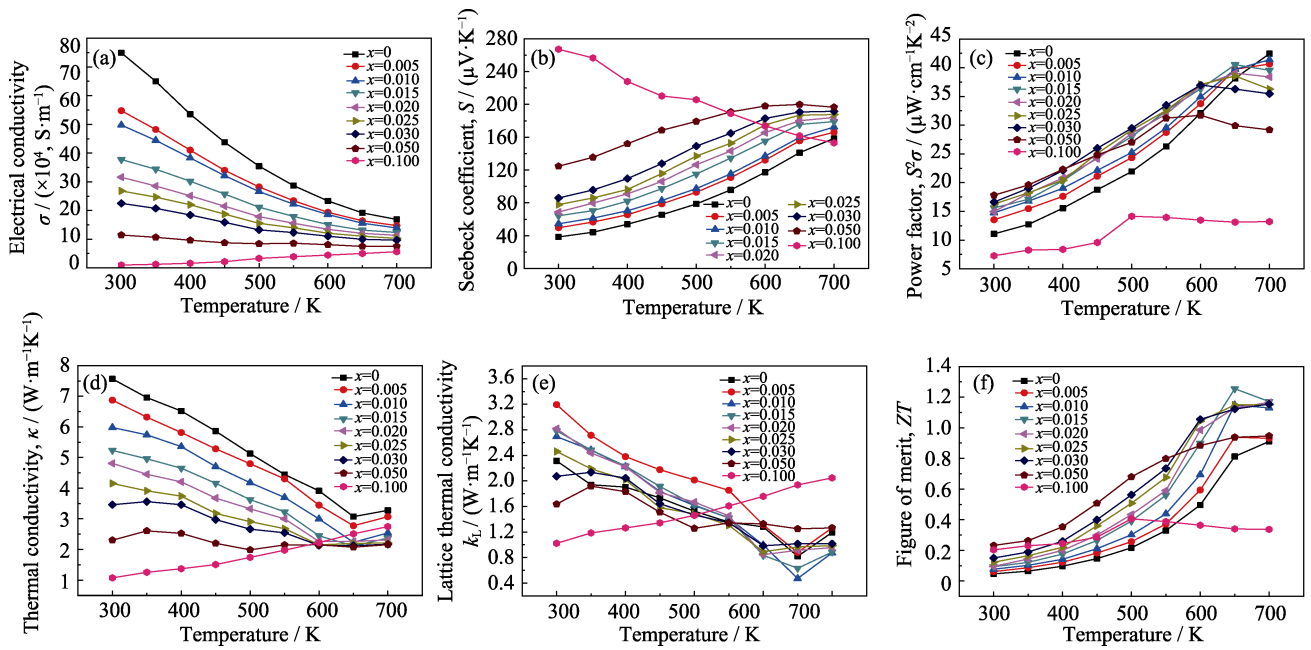


图 4 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的断面 SEM 照片
 Fig. 4 Fracture surface SEM images of $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$
 (a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.02$; (d) $x=0.03$; (e) $x=0.05$; (f) $x=0.10$

表 3 室温下 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的电学输运性能
 Table 3 Electrical transport properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ at room temperature

Sample	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$d/\%$	$\sigma/(\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	$n_{\text{H}}/(\times 10^{20}, \text{cm}^{-3})$	$\mu_{\text{H}}/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	$L_0/(\times 10^{-8}, \text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2})$
$x=0$	6.176	99.27	74.92	38.4	16.32	35.31	2.22
$x=0.005$	6.168	99.00	54.75	49.7	—	—	2.15
$x=0.010$	6.184	99.16	49.75	54.5	—	—	2.13
$x=0.015$	6.193	99.20	37.72	64.3	13.05	25.44	2.07
$x=0.020$	6.185	98.95	30.61	66.8	—	—	2.05
$x=0.025$	6.170	98.59	26.80	77.9	—	—	2.01
$x=0.030$	6.183	98.75	22.49	86.0	10.55	22.54	1.98
$x=0.050$	6.162	97.86	11.47	125	9.818	12.40	1.84
$x=0.100$	6.240	97.48	1.02	267	4.083	5.521	1.60

图 5 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的热电性能Fig. 5 Thermoelectric properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity; (e) Lattice thermal conductivity; (f) Figure of merit

外, 由于固溶度有限, 随着 In 的增加, In 原子进入晶格的难度增大, σ 的变化趋势逐渐趋于稳定。当 $x=0.10$ 时, Ge 原子以第二相的形式析出。这是因为 In 的电负性(1.78)小于 Ge 的电负性(2.01)^[26], Te 优先与 In 结合, Ge 的空位大量减少, 使载流子的浓度急剧下降^[18]。 $x=0.10$ 时, σ 随温度升高逐渐增大, 是因为 Ge 第二相对载流子的输运造成了阻碍, 随着温度升高, 第二相逐渐溶解, 阻碍减弱, σ 增大。

图 5(b)为 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的塞贝克系数(S)与温度的关系, 所有样品的 S 均为正值, 表明样品为 p 型材料。随着温度的升高, 所有样品(除 $x=0.10$ 外)的 S 均呈上升趋势。随着 In 含量的增加, S 逐渐增大, 当 $x=0.05$ 、700 K 时达到 $197 \mu\text{V}/\text{K}$, 高于其他样品, 这与 WU 等^[18]在相同条件下得到的 $200 \mu\text{V}/\text{K}$ 相当。因为 In 引入了共振能级, 此时载流子浓度为 $9.82 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 态密度增大(式(1))^[17]; 当 $x=0.10$ 时, S 随温度升高而降低, 且在室温下 S 达到 $267 \mu\text{V}/\text{K}$, 这是因为 In 取代了 Ge 的位置, 造成了 Ge 析出(图 1(b)), 但随着温度的继续升高, 第二相逐渐溶解, 因此 S 下降。

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \left\{ \frac{d[\ln \sigma(E)]}{d(E)} \right\}_{E=E_F} = \frac{\pi^2 k_B}{3e} k_B T \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (1)$$

图 5(c)为 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的功率因子($S^2\sigma$)随温度的变化。随着 In 含量的增加, $S^2\sigma$ 逐渐上升, 升至最高值又缓慢下降。不同 In 含量的峰值位置不同, 随着 In 含量的增加峰值位置移向低温。结合热容分析(图 6), 该温度点为相变温度, 且相变后的 $S^2\sigma$ 略低于 GeTe 的 $S^2\sigma$ 。当 $x=0.10$ 时, $S^2\sigma$ 远低于 GeTe, 因为该样品在低温区域具有极低 σ , 而在高温区域具有较低的 S , 因而整个区域 $S^2\sigma$ 都很低。因此, 第二相 Ge 降低了样品的 $S^2\sigma$ 。

图 5(d,e)为不同 In 含量的总热导率(κ)和晶格热导率(κ_L)随温度的变化。其中, κ_L 通过 κ 减去电子热导率(κ_e)计算得到(式(2))^[21], 而电子热导率通过 Wiedemann-Franz 公式(式(3))^[27]计算, L (洛伦兹常数)由单抛物带的声子散射模型进行计算(式(4))^[28-29], 室温洛伦兹常数(L_0)如表 3 所示。 κ 随着温度的升高而逐渐下降, 在 600~650 K 反而上升。这是因为随着温度的升高, 晶格振动加剧, 增加了声子散射, 导致 κ_L 下降, 因此 κ 下降; 当温度升至 600~650 K 时, 样品发生相变(图 6), 菱方结构变为立方结构, 致使晶体对称性增强^[30-31], 声子的散射减弱; 同时由于温度升高, 样品发生本征激发, 形成双极扩散^[32], 增大了载流子浓度, κ_e 增大, 导致 κ 上升; 当 $x=0.05$ 时, κ 在 550 K 后趋于稳定; 当 $x=0.10$ 时, κ 随温度逐渐升高, 因为 Ge 第二相随温度升高逐渐溶解, 减少了晶体中的缺陷, 声子的散射减弱, κ_L 增大, κ 升高。

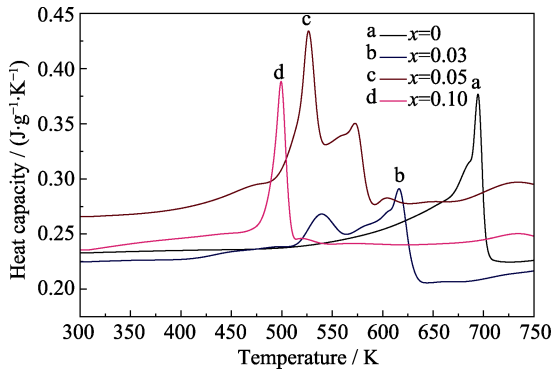


图 6 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的热容
Fig. 6 Heat capacity of $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$

$$\kappa_L = \kappa - \kappa_e \tag{2}$$

$$\kappa_e = L\sigma T \tag{3}$$

$$L = 1.5 + \exp\left[-\frac{|S|}{116}\right] \tag{4}$$

κ_L 随温度的变化趋势如图 5(e)所示, 随着温度升高, κ_L 逐渐降低, 当温度在 600~650 K 时 κ_L 最小, 这是因为随着 In 含量的增加, 相变温度(图 6)逐渐向低温移动, 而立方结构的高对称性不利于 κ_L 的降低。当 $x < 0.03$ 时, 样品的 κ_L 高于 GeTe; 当 $x = 0.03$ 时, 略低于 WU 等^[18]相同组分的样品, 这可能是因为本次实验采用了比 WU 等(1050 °C)更低的熔炼温度(950 °C), 保留了更多的缺陷; 该样品 κ_L 的降低得益于 In 掺杂造成的质量波动^[11,29]和晶界增多。

随 In 含量继续增加, κ_L 进一步降低, 当 $x = 0.10$ 时, κ_L 开始上升, 因为此时人字鱼骨结构已经消失, 晶界减少, 不利于声子散射。

图 5(f)为 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的 ZT 随温度的变化。随着 In 含量的增加, $S^2\sigma$ 增大, κ 减小, 使 ZT 逐渐上升, 达到峰值后趋于平稳。当 $x = 0.03$, 样品在 600 K 获得最大 ZT 值 1.15, 并在 600~700 K 温度区间维持稳定, 略高于 WU 等^[18]相同组分的样品所得到的 ZT 值 1.08; 当 $x = 0.05$ 时, ZT 在 550 K 之前略高于 $x = 0.03$ 的样品, 在 550 K 后远低于 $x = 0.03$ 的样品。因此, 当 In 掺杂量为 0.03 时, 能够有效提升 GeTe 的热电性能, 提高程度达到 26.4%。

2.6 机理分析

图 7 为 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的微观结构对热电性能影响的机理示意图。通过掺杂 In 调整 GeTe 的微观结构, 从而改变 GeTe 的热电性能。微观结构包括晶体结构和断面结构。一方面, 掺杂 In 有效降低了载流子浓度, 因为 In 占据晶体中 Ge 的位置, 使 Ge 空位减少, 进而降低了载流子浓度; 同时 In 能够在费米能级附近引入畸变的共振能级^[18], 使态密度增大, S 增大, 即 $S^2\sigma$ 增大。然而, 细小的人字鱼骨结构既散射声子, 又散射载流子, 造成 σ 降低, 由于 S 的贡献远远超过 σ 下降带来的不利影响, $S^2\sigma$ 仍然增大。另一方面, 随着 In 含量的增加, 晶粒尺寸减小, 晶界增多, 散射增强, κ 降低。最终, 增加的 S 和降低的 κ 有效提升了 GeTe 的热电性能。

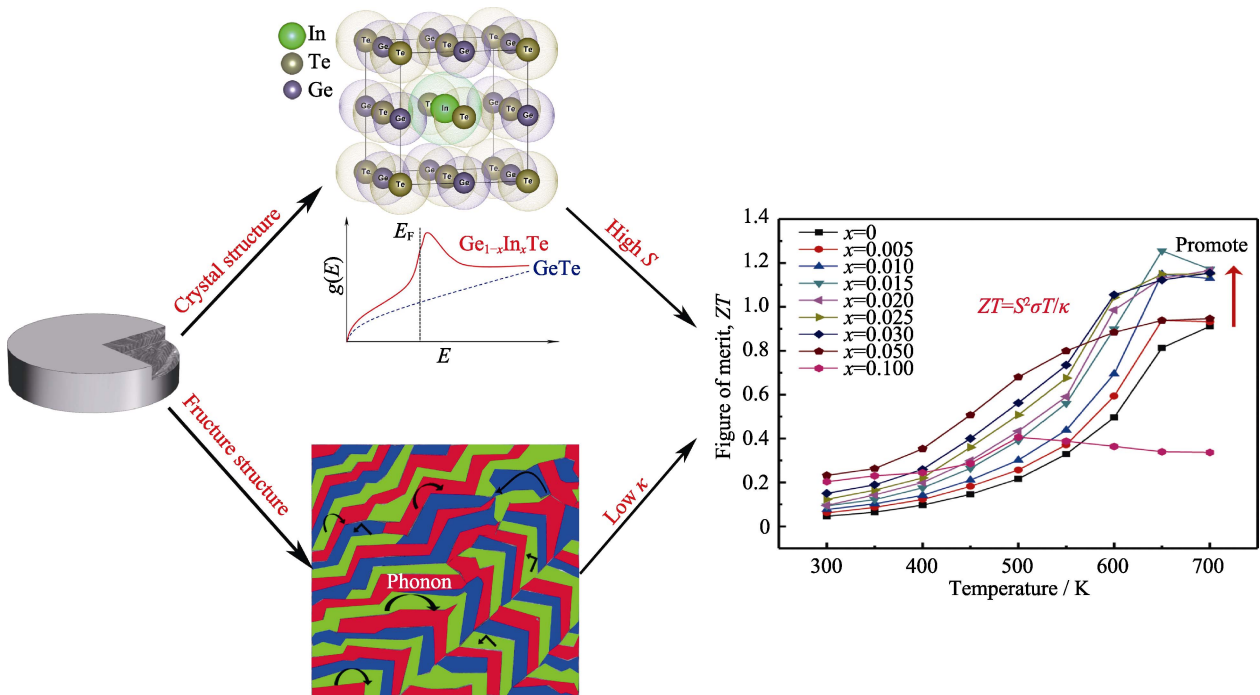


图 7 微观结构对热电性能影响的机理示意图
Fig. 7 Mechanism of the effect of structure on thermoelectric performance

3 结论

采用熔炼法并结合 SPS 烧结技术成功制备了 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 样品, 系统研究了 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 微观结构对热电性能的影响。结果表明, 随着 In 的增加, In 逐渐取代 Ge 的位置, 且晶胞体积逐渐变小, 畸变程度增强, 表现为人字鱼骨结构变小, 造成晶格热导率降低; 同时, In 能够降低载流子浓度和引入共振能级, 增大塞贝克系数, 进而增大功率因子。当 $x=0.03$ 时, 样品在 600 K 获得最大 ZT 值 1.15, 比 GeTe 增加了 26.4%。因此, 调控 $\text{Ge}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$ 的微观结构能够有效提升其热电性能。

参考文献:

- [1] MAO J, LIU Z, ZHOU J, *et al.* Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 2018, **67(2)**: 69–147.
- [2] ZHANG X, ZHAO L. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 2015, **1(2)**: 92–105.
- [3] LU X, ZHENG Q, GU S, *et al.* Enhanced Te properties of Cu@Ag/Bi₂Te₃ nanocomposites by decoupling electrical and thermal properties. *Chinese Chemical Letters*, 2019. in press, doi: 10.1016/j.ccl.2019.07.034.
- [4] ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 279–293.
- [5] ZHOU Z X, LI J L, FAN Y C, *et al.* Uniform dispersion of SiC in Yb-filled skutterudite nanocomposites with high thermoelectric and mechanical performance. *Scripta Materialia*, 2019, **162**: 166–171.
- [6] SAJID M, HASSAN I, RAHMAN A. An overview of cooling of thermoelectric devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **78**: 15–22.
- [7] LI W, PENG J, XIAO W, *et al.* The temperature distribution and electrical performance of fluid heat exchanger-based thermoelectric generator. *Applied Thermal Engineering*, 2017, **118**: 742–747.
- [8] ZHU T J. Recent advances in thermoelectric materials and devices. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 233–235.
- [9] HONG M, ZOU J, CHEN Z G. Thermoelectric GeTe with diverse degrees of freedom having secured superhigh performance. *Advanced Materials*, 2019, **31(14)**: e1807071.
- [10] TANG C M, LIANG D D, LI H Z, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of Cu_{1.8}S/CuSbS₂ composites. *Journal of Advanced Ceramics*, 2019, **8(2)**: 209–217.
- [11] ZHANG X, LI J, WANG X, *et al.* Vacancy manipulation for thermoelectric enhancements in GeTe alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(46)**: 15883–15888.
- [12] OKAMOTO H. Ge-Te (germanium-tellurium). *Journal of Phase Equilibria*, 2000, **21(5)**: 496–496.
- [13] DONG J F, SUN F H, TANG H C, *et al.* Medium-temperature thermoelectric GeTe: vacancy suppression and band structure engineering leading to high performance. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(4)**: 1396–1403.
- [14] PERUMAL S, ROYCHOWDHURY S, NEGI D S, *et al.* High thermoelectric performance and enhanced mechanical stability of p-type Ge_{1-x}Sb_xTe. *Chemistry of Materials*, 2015, **27(20)**: 7171–7178.
- [15] GELBSTEIN Y, DAVIDOW J, LESHEM E, *et al.* Significant lattice thermal conductivity reduction following phase separation of the highly efficient Ge_xPb_{1-x}Te thermoelectric alloys. *Physica Status Solidi (b)*, 2014, **251(7)**: 1431–1437.
- [16] CHEN Z, ZHANG X, PEI Y. Manipulation of phonon transport in thermoelectrics. *Advanced Materials*, 2018, **30(17)**: e1705617.
- [17] 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.
- [18] WU L H, LI X, WANG S Y, *et al.* Resonant level-induced high thermoelectric response in indium-doped GeTe. *NPG Asia Materials*, 2017, **9(1)**: e343.
- [19] SRINIVASAN B, GELLE A, HALET J F, *et al.* Detrimental effects of doping Al and Ba on the thermoelectric performance of GeTe. *Materials (Basel)*, 2018, **11(11)**: 2237.
- [20] LEE H S, KIM B S, CHO C W, *et al.* Herringbone structure in GeTe-based thermoelectric materials. *Acta Materialia*, 2015, **91**: 83–90.
- [21] ZHENG Z, SU X, DENG R, *et al.* Rhombohedral to cubic conversion of GeTe via MnTe alloying leads to ultralow thermal conductivity, electronic band convergence, and high thermoelectric performance. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140(7)**: 2673–2686.
- [22] ZHOU Y M, ZHOU Y L, PANG Q T, *et al.* Different doping sites of Ag on Cu₂SnSe₃ and their thermoelectric property. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 301–309.
- [23] KIM S, LEE H S. Effects of addition of Si and Sb on the microstructure and thermoelectric properties of GeTe. *Metals and Materials International*, 2018, **25(2)**: 528–538.
- [24] HONG M, WANG Y, LIU W, *et al.* Arrays of planar vacancies in superior thermoelectric Ge_{1-x-y}Cd_xBi_yTe with band convergence. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8(30)**: 1801837.
- [25] DESOUZA L, ZAMIAN J, DAROCHAFILHO G, *et al.* Blue pigments based on Co_xZn_{1-x}Al₂O₄ spinels synthesized by the polymeric precursor method. *Dyes and Pigments*, 2009, **81(3)**: 187–192.
- [26] ALLRED A L. Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, **17(3)**: 215–221.
- [27] SRINIVASAN B, GELLÉ A, GUCCI F, *et al.* Realizing a stable high thermoelectric $ZT \sim 2$ over a broad temperature range in Ge_{1-x-y}Ga_xSb_yTe via band engineering and hybrid flash-SPS processing. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, **6(1)**: 63–73.
- [28] SRINIVASAN B, GAUTIER R, GUCCI F, *et al.* Impact of coinage metal insertion on the thermoelectric properties of GeTe solid-state solutions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **122(1)**: 227–235.
- [29] YUE L, FANG T, ZHENG S, *et al.* Cu/Sb codoping for tuning carrier concentration and thermoelectric performance of GeTe-based alloys with ultralow lattice thermal conductivity. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **2(4)**: 2596–2603.
- [30] LI J, ZHANG X, CHEN Z, *et al.* Low-symmetry rhombohedral gete thermoelectrics. *Joule*, 2018, **2(5)**: 976–987.
- [31] ROYCHOWDHURY S, BISWAS K. Slight symmetry reduction in thermoelectrics. *Chem.*, 2018, **4(5)**: 939–942.
- [32] WANG S, YANG J, TOLL T, *et al.* Conductivity-limiting bipolar thermal conductivity in semiconductors. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 10136.