

In₂O₃/InNbO₄ 复合材料的热电性能研究

程 成, 李建波, 田 震, 王鹏将, 康慧君, 王同敏

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室, 大连 116024)

摘 要: In₂O₃ 作为一种良好的光电和气敏材料, 因高温下具有优异的热电性能在热电领域也获得广泛关注。本研究通过固相反应法结合放电等离子烧结 (SPS) 成功将原位自生的 InNbO₄ 第二相引入到 In₂O₃ 基体中, 优化了块体样品的制备工艺。同时, InNbO₄ 改善了样品的电输运性能, 使载流子浓度明显提高, 在 1023 K 时电导率最高可达 1548 S·cm⁻¹, 高于大多数元素掺杂的样品。其中, 0.998In₂O₃/0.002InNbO₄ 样品的热电性能测试表明, 在 1023 K 时, 其功率因子可达到 0.67 mW·m⁻¹·K⁻², 热电优值 (ZT) 达到最高值 0.187。综上所述, 通过在 In₂O₃ 中原位复合 InNbO₄ 第二相可以很好地改善 In₂O₃ 基热电陶瓷的电性能, 进而调控其高温热电性能。

关 键 词: 热电材料; In₂O₃; InNbO₄; 高温热电性能

中图分类号: O472 文献标志码: A

Thermoelectric Property of In₂O₃/InNbO₄ Composites

CHENG Cheng, LI Jianbo, TIAN Zhen, WANG Pengjiang, KANG Huijun, WANG Tongmin

(Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: As being a good photoelectric and gas sensitive material, In₂O₃ is of great interest to the thermoelectric community due to its excellent thermoelectric properties at high temperature. In this study, the second phase InNbO₄ was successfully induced into the In₂O₃ matrix *in situ* by solid-state reaction combined with spark plasma sintering (SPS) to optimize the preparation process of bulk samples. It is found that introducing InNbO₄ distinctly affects the electrical transport properties of the In₂O₃/InNbO₄ composite samples, and its carrier concentration is dramatically increased. The highest electrical conductivity is 1548 S·cm⁻¹ at 1023 K, which is higher than those of most element-doped samples. The power factor of 0.67 mW·m⁻¹·K⁻² and the highest ZT value of 0.187 are achieved for the 0.998In₂O₃/0.002InNbO₄ sample at 1023 K. In conclusion, the electrical properties of In₂O₃ ceramics can be effectively improved by introducing *in-situ* InNbO₄ second phase, and thus the thermoelectric property at high temperatures is further regulated.

Key words: thermoelectric materials; In₂O₃; InNbO₄; thermoelectric property at high temperature

收稿日期: 2021-10-11; 收到修改稿日期: 2021-11-19; 网络出版日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51971052, 51774065); 国家重点研发计划 (2017YFA0403803); 辽宁省“兴辽英才计划” (XLYC2007183, XLYC1808005); 大连市科技创新基金 (2020JJ25CY002, 2020JJ26GX045)
National Natural Science Foundation of China (51971052, 51774065); National Key Research and Development Program of China (2017YFA0403803); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2007183, XLYC1808005); Innovation Foundation of Science and Technology of Dalian (2020JJ25CY002, 2020JJ26GX045)

作者简介: 程 成 (1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: cc2019@mail.dlut.edu.cn

CHENG Cheng (1996-), male, Master candidate. E-mail: cc2019@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 康慧君, 教授. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

KANG Huijun, professor. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

目前,随着全球对可再生能源需求的日益增长,以及温室气体大量排放造成的环境污染等问题日益严重,寻求新的方法来提高能源的使用效率成为亟需解决的问题。热电材料是一种能源转换功能材料,可以通过 Seebeck 效应和 Peltier 效应实现热能与电能的相互转换,被广泛应用于固体制冷、温度测量、废热回收等领域^[1-4]。与此同时,热电材料还具有体积小、无噪声、无活动部件、稳定性好和寿命长等优点^[5],受到了广泛关注。热电材料的转换效率一般用无量纲参数热电优值(ZT)来衡量,即 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$,其中 T 为绝对温度, S 为 Seebeck 系数, σ 是电导率, κ 是热导率, $S^2\sigma$ 也被称为功率因子(PF)^[6]。性能优异的热电材料往往意味着 ZT 值高,也就需要同时保证高的功率因子和低的热导率,即满足“电子晶体-声子玻璃”(ECPG)的概念^[7-8]。其中,热导率 κ 是由载流子传输的电子热导率(κ_{ele})和声子传输的晶格热导率(κ_{lat})两部分构成。根据 Wiedemann-Franz 定律, κ_{ele} 与 σ 直接相关。同时,玻尔兹曼输运理论也指出, Seebeck 系数通过载流子浓度与电导率存在耦合关系^[6]。由此可见,解耦热电参数之间的相互依赖关系,获得最优配合,是提高热电材料 ZT 值的核心问题,也是实现其大规模应用的关键。

然而,现今大多数高性能热电材料往往含有稀缺昂贵或有毒的金属元素(例如 Te、Pb、Sb 和 Ge 等)^[9-11]。而氧化物半导体作为环境友好的无毒、廉价材料逐渐成为研究人员关注的热点。同时,氧化物热电材料具有良好的高温热稳定性和化学稳定性,是高温环境下理想的热电材料^[12]。在氧化物半导体中,氧化铟(In_2O_3)作为一种宽禁带、高电导率、气敏性和透光性良好的半导体功能材料^[13-16],在气体传感器、液晶显示器等微电子领域得到广泛应用。 In_2O_3 具有立方方铁锰矿型晶体结构^[17],存在本征氧空位,有较高浓度的 n 型本征载流子^[18],导致其具有较高的本征电导率,再加上良好的高温和化学稳定性,近年来被视为潜在的高温热电材料而得到大量研究。其中, Lan 等^[12]发现,通过细化晶粒可以显著降低 In_2O_3 基热电陶瓷的热导率。而 Liu 等^[19]则通过掺杂镓元素调控 In_2O_3 的能带结构提高了 In_2O_3 的电导率。目前,优化 In_2O_3 热电性能的方法主要是通过元素掺杂,而对复合第二相的研究相对较少^[20-21]。LÜ 等^[22]在对 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{N-InNbO}_4$ 复合材料能带结构和光催化性能的研究中发现,复合 InNbO_4 有利于 In_2O_3 中载流子的分离与输运。与此同时,第二相会增强声子的界面散射,进而降低材料的晶格热导率^[23-25]。因此,本研究采用高能球磨结合放电

等离子烧结的方法,在缩短块体样品制备时间的同时,在 In_2O_3 基体中原位生成 InNbO_4 第二相。通过引入 InNbO_4 第二相来优化载流子的输运性质,从而改善 In_2O_3 的导电性,进而调控 In_2O_3 基热电材料的热电性能。除此之外,本研究还对样品的微观组织和高温热电性能进行了研究。

1 实验方法

1.1 材料制备与合成

实验采用高纯的 In_2O_3 (99.99%, Aladdin)和 Nb_2O_5 (99.99%, Aladdin)粉末作为原材料,通过固相反应法合成含 InNbO_4 的 In_2O_3 块体样品。先将两种原材料粉末按 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=0, 0.002, 0.006, 0.01, 0.02, 0.04$) 的化学计量比进行配料称量;再将称量好的原料粉末置于真空氧化锆球磨罐中,进行高能球磨混合,其中球料比为 10:1,球磨机转速设为 550 r/min,球磨时间为 12 h。随后将球磨好的粉末装入 $\phi 13$ mm 的模具中进行放电等离子烧结 (SPS),轴向压力为 50 MPa,在 1323 K 温度下烧结 5 min 后完成固相反应,并最终获得圆柱状的块体样品。

1.2 材料表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, PANalytical, Netherlands)对样品进行相结构和相组成分析;采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, NOVA NanoSEM 450, FEI, USA; SUPARR 55, Carl Zeiss, Germany)分别观察粉体的微观形貌和块状样品的断口微观组织形貌,并分析颗粒尺寸的大小;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALAB XI+, Thermo Scientific, USA)分析样品中元素的价态;同时,采用电子探针(EPMA, JXA-8530F PLUS, JEOL, Japan)对样品的组成成分进行分析。对于热电性能,本研究采用电性能综合测试系统(LSR-3, Linseis, Germany)同时测试了样品在 323~1023 K 温度范围内的 Seebeck 系数和电导率,样品尺寸为 $11\text{ mm}\times 2\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 。采用多功能半导体性能测试系统(同济大学)对样品进行了霍尔测试(磁场强度 1.5 T),用于分析样品载流子浓度和霍尔迁移率随温度的变化规律。样品的热导率通过公式 $\kappa=C_p\times D\times\rho$ 计算得出,其中热扩散系数 D 利用激光热导仪(LFA457, NETZSCH, Germany)进行测量;通过阿基米德排水法获得样品的密度 ρ ;比热容 C_p 则通过差示扫描量热仪(DSC404 F3, NETZSCH, Germany)获得。

2 结果与讨论

图 1 是经过 SPS 烧结后的 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=0, 0.002, 0.006, 0.01, 0.02, 0.04$)块体样品的 XRD 图谱, 所有样品的衍射峰均与 In_2O_3 的标准卡片 (PDF#006-0416) 相对应。从图 1(a)中可以看出, 当 $x \geq 0.02$ 时, 块体样品中出现了 InNbO_4 的衍射峰。对于 $x < 0.02$ 的样品, 由于 InNbO_4 的含量过低超出了 XRD 检测精度的范围, 在图中并未发现明显的第二相衍射峰。为了进一步确定 Nb 元素的分布, 对 $x=0.002$ 样品的基体进行成分分析(图 2), 结果表明, Nb 元素的原子百分含量为 0.0016%, 说明 In_2O_3 基体中 Nb 的含量较少, 加入的 Nb 元素主要以 InNbO_4 的形式存在, 并未引起 In_2O_3 基体晶格结构发生明显变化, 图 1(b)中衍射峰($2\theta=35.4^\circ$)也未随 Nb 元素含量的增加而出现明显的峰偏移。除此之外, 在所有样品的 XRD 图谱中并未出现其他杂相, 表明成功

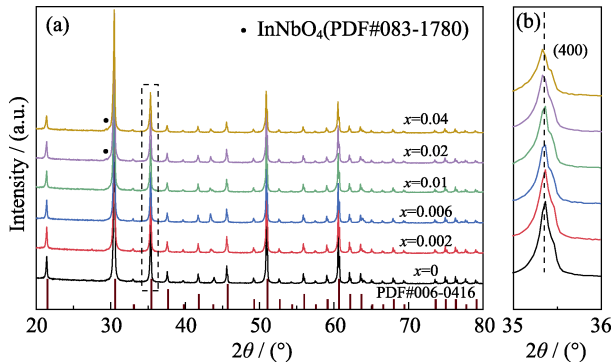


图 1 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 块体的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns for $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ samples

制备出 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InNbO}_4$ 复合块体热电材料。

图 3(a, b)分别为纯 In_2O_3 粉末样品(球磨后)和块体样品的 SEM 照片, 对比发现, In_2O_3 颗粒烧结后明显长大, 且块体样品中 In_2O_3 颗粒呈多面体形貌。对比 $x=0.04$ 样品的断口 SEM 照片(图 3(c))可以看出, 加入 Nb 元素后, In_2O_3 颗粒尺寸呈现不均匀分布, 晶粒逐渐细化。这主要是由于烧结过程中生成的 InNbO_4 抑制了周围 In_2O_3 晶粒的生长, 因此颗粒尺寸明显减小, 而且颗粒大小分布变得不均匀。图 3(d-f)是不同样品的表面微观形貌图, 可以看出, 样品中均分布有暗黑色的第二相, 同时, 随着 Nb 含量增加, 样品中第二相的含量也同时增加。通过对图 3(d)中的 A 位置进行成分分析, 从插图的分析结果可以看出, 第二相中 In、Nb、O 元素的原子比接近 1:1:4, 这进一步证实了第二相为 InNbO_4 , 与 XRD 分析结果一致。图 3(g, h)的元素分布图显示, In_2O_3 基体中 Nb 的含量较少, Nb 元素主要以第二相的形式存在。此外, 如表 1 所示, 随着 InNbO_4 第二

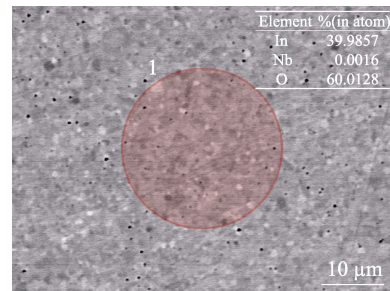


图 2 $0.998\text{In}_2\text{O}_3/0.002\text{InNbO}_4$ 样品的基体组织与成分
Fig. 2 Matrix structure and composition of $0.998\text{In}_2\text{O}_3/0.002\text{InNbO}_4$

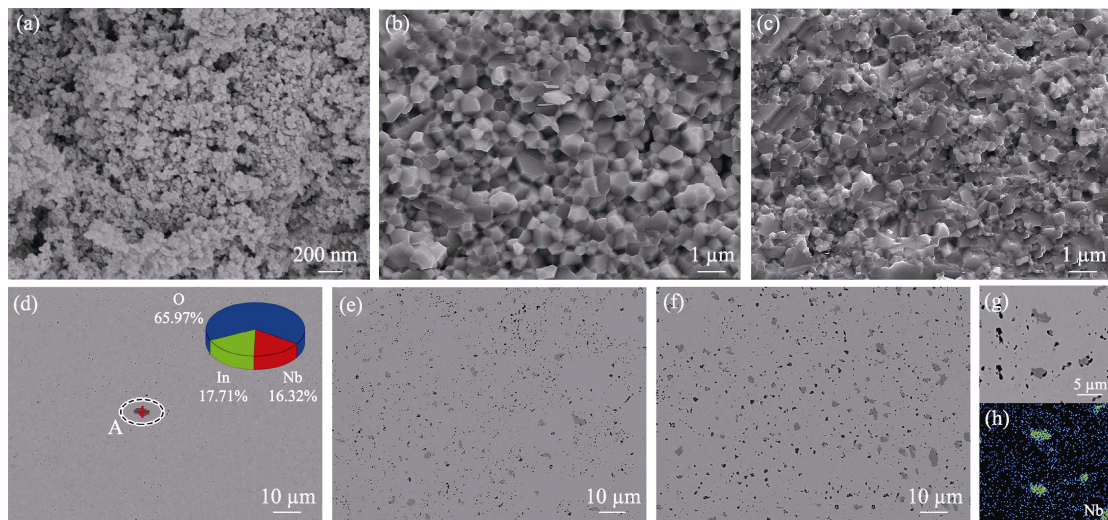


图 3 (a)纯 In_2O_3 粉体样品, $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=(b) 0, (c) 0.04$)块体样品断口, $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=(d) 0.002, (e) 0.02, (f) 0.04$)块体样品表面的 SEM 照片; (g, h) $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$ 高倍数下的 Nb 元素分布图
Fig. 3 SEM images of (a) pure In_2O_3 powder, fracture surface for $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=(b) 0, (c) 0.04$), surface SEM images for $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=0.002 (d), x=0.02 (e), x=0.04 (f)$); (g, h) elemental distributions of Nb at high magnification for $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$

相含量增多, 虽然理论密度逐渐减小, 但样品中的孔洞增加更为明显, 因此致密度呈下降趋势。

图 4 为 $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$ 样品表面的 X 射线光电子能谱图。图 4(a) 为宽谱扫描图, 可以看出样品中仅含有 In、Nb、O 三种元素。进一步对 Nb 元素进行窄谱扫描, 如图 4(b) 所示, 观察到结合能为 206.82 和 209.63 eV 的两个峰, 对应于 InNbO_4 中 Nb^{5+} 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$ 轨道^[26]。图 4(c) 给出了 In 元素 3d 轨道的光电子能谱, 结果表明, 样品中除了含有 In^{3+} ($3d_{5/2}$: 444.11 eV; $3d_{3/2}$: 451.56 eV), 还存在低价的 In^+ ($3d_{5/2}$: 443.67 eV; $3d_{3/2}$: 451.16 eV), 并未出现单质 In 的特征峰。这说明在高温真空环境下, In_2O_3 中出现氧空位, 导致 In 的电子轨道发生了变化。同时, 在该还原性氛围下, In_2O_3 被还原成低价 In 的氧

化物, 但并未直接还原为单质 In^[27-28]。图 4(d) 中的 O1s 轨道的光电子能谱表明, 样品中存在三种不同状态的氧, 分别对应于晶格氧 O_L (529.32 eV)、空位氧 O_V (530.87 eV) 和化学吸附氧 O_C (533.09 eV)^[29-31]。对比图 4(d) 中各峰的面积, 可以看出, 氧空位在这三种氧状态中具有较高的占比。

为了进一步探究样品的电输运机制, 测试其霍尔系数。图 5 为 $x=0$ 和 $x=0.002$ 样品载流子浓度和迁移率随温度的变化曲线, 可以看出, 随着温度升高, 两组样品的载流子浓度均呈上升趋势, 而对应的迁移率呈下降趋势。在整个温度区间内, $x=0.002$ 样品的载流子浓度相比于纯相样品提高了近 100%, 而迁移率却只下降了 19% 左右。这主要是由于引入 InNbO_4 增加了氧空位浓度, 同时基体中也可能存在

表 1 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 块体样品室温下的测试密度(ρ_m)、理论密度(ρ_{th})、相对密度(ρ_r)、载流子浓度(n)和迁移率(μ)
Table 1 Measured densities(ρ_m), theoretical densities(ρ_{th}), relative densities (ρ_r), carrier concentrations (n) and carrier mobilities (μ) of $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ samples at room temperature

$(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$	$\rho_m/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_{th}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\rho_r/\%$	$n/(\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
$x=0$	6.969	7.120	97.9	0.46	94.26
$x=0.002$	7.016	7.119	98.6	0.78	76.22
$x=0.006$	6.811	7.117	95.7	5.90	38.21
$x=0.01$	6.658	7.116	93.6	9.80	38.43
$x=0.02$	6.598	7.112	92.8	20.88	40.22
$x=0.04$	6.547	7.100	92.2	45.24	39.86

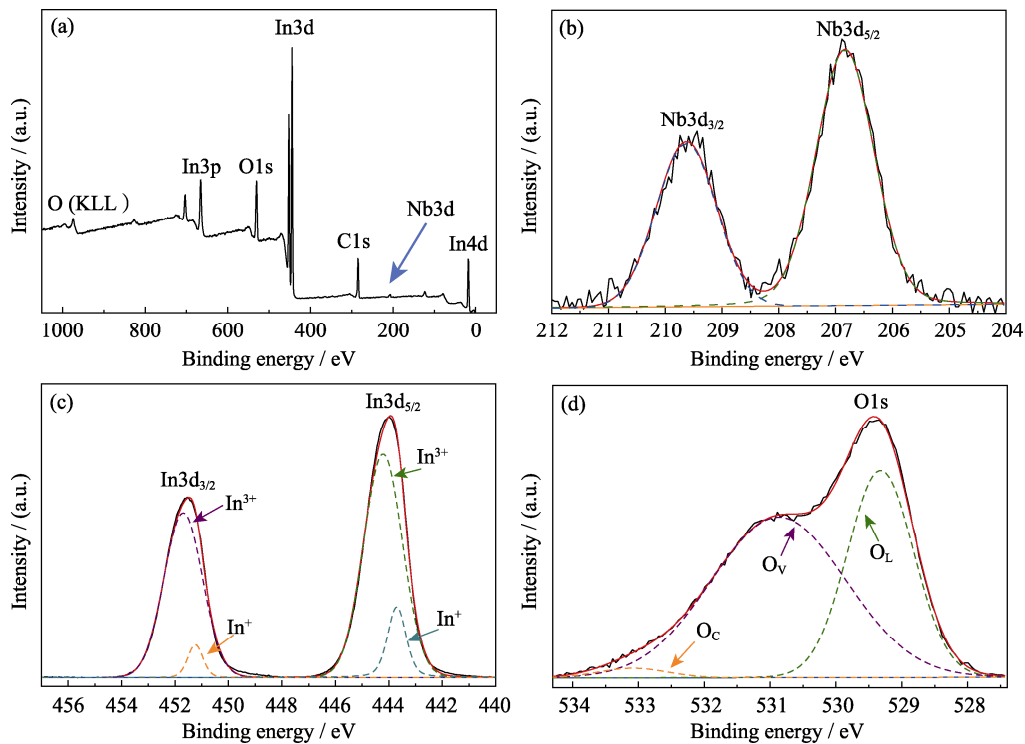


图 4 $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$ 样品的(a)XPS 全谱图, 以及(b) Nb3d、(c) In3d 和(d) O1s 轨道的 XPS 高分辨谱图
Fig. 4 (a) XPS total survey and high-resolution XPS spectra of (b) Nb3d, (c) In3d and (d) O1s core-level regions for $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$ sample

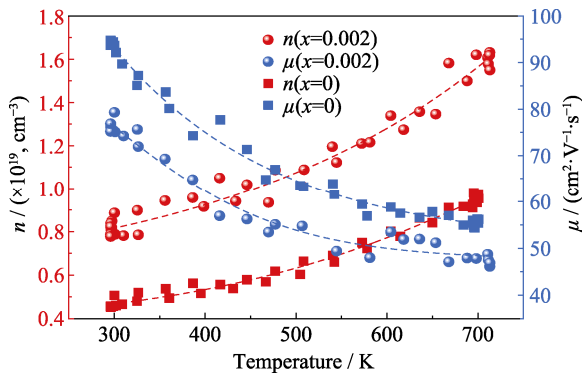


图 5 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=0, 0.002$) 样品的载流子浓度 (n) 和载流子迁移率 (μ) 随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of electrical carrier concentrations (n) and mobilities (μ) of $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ ($x=0, 0.002$)

少量 Nb 元素作为施主掺杂元素, 因此 $x=0.002$ 样品具有更高的载流子浓度。而随着载流子浓度增加, 载流子之间的散射也随之增强, 从而导致迁移率下降。与此同时, 从表 1 中也可以看出, 第二相 InNbO_4 显著提升了室温下样品的载流子浓度, 呈现出与 Nb 元素掺杂样品^[14]不同的变化趋势。与纯相样品的载流子浓度 $4.6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 相比, $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$ 样品的载流子浓度提高到了 $4.524 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 在 $\text{Cu}_2\text{Se}_{1+x}/\text{yBiCuSeO}$ 复合热电材料的研究中也观察到类似的现象^[32]。此外, 迁移率先随着 InNbO_4 含量增加而下降, 当 $x \geq 0.006$ 时迁移率不再继续降低, 而是稳定在 $38 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右。

图 6(a) 为各样品电导率随温度变化的曲线, 从图中可以看出, 纯相样品的电导率随温度升高而出现轻微的上升趋势, 呈现出半导体的导电特性, 而其它样品的电导率则随着温度的升高不断降低, 表现出金属特性的导电行为, 这一现象也出现在 Ahmad 等^[33]的研究中。在 323 K 时, 随着 Nb 含量由 $x=0$ 增加至 $x=0.04$, 样品的电导率随之急剧增加, 由 $126 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高到了 $2762 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相比于文献^[14]中 Nb 元素掺杂样品的 $2.3 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提高了 20%。而在 1023 K, $x=0.04$ 样品的电导率高达 $1548 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 相较于 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{1.94}\text{Zn}_{0.03}\text{Ge}_{0.03}\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{1.98}\text{Co}_{0.02}\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{1.985}\text{Ge}_{0.015}\text{O}_3$ 、 $\text{In}_{1.92}\text{Ce}_{0.08}\text{O}_3$ 等大多数元素掺杂的样品具有更高的高温电导率^[33-38]。这主要是由于电导率由载流子浓度和载流子迁移率共同决定, 虽然低含量时迁移率随着 InNbO_4 形成有所下降, 但载流子浓度的提高更加显著, 最终不断提高电导率。

与此同时, 样品的 Seebeck 系数也随 InNbO_4 形成而发生明显变化。从图 6(b) 中可以看出, 在整个测试温度范围内所有样品的 Seebeck 系数均为负数,

说明其为 n 型半导体。随着温度升高, 散射因子增大^[33], 使 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 样品的 Seebeck 系数的绝对值 ($|S|$) 不断升高。与此同时, 随着 Nb 含量增加, 样品的 $|S|$ 明显下降, 从 323 K 下纯相样品的 $145 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 降低到 $x=0.04$ 时的 $24 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。根据 Loffe 理论, Seebeck 系数往往与载流子浓度反向耦合^[33], 载流子浓度升高, 造成了 $|S|$ 不断下降。过高的载流子浓度也导致复合后样品的 $|S|$ 低于文献中 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 元素掺杂样品。此外, 通过公式 $\text{PF} = S^2 \sigma$ 可以计算样品的功率因子随温度的变化, 其结果如图 6(c) 所示。室温下, 样品的最大功率因子与 Nb 元素掺杂得到的最大功率因子基本持平^[14]。而随着温度升高, 样品的功率因

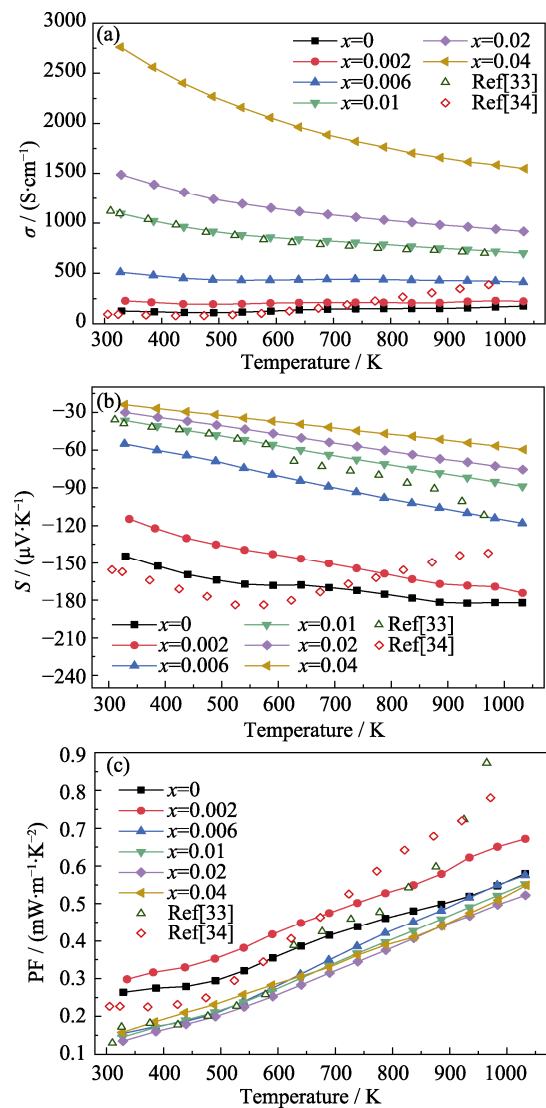


图 6 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 、 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 的 (a) 电导率、(b) Seebeck 系数和 (c) 功率因子随温度的变化曲线

Fig. 6 Temperature dependence of (a) electrical conductivities, (b) Seebeck coefficients and (c) power factors of $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$, $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] and $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34]

子均呈上升趋势。在 $x=0.002$ 时, 样品的功率因子最高, 1023 K 时约为 $0.67 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。这主要是 σ 和 S 最优化的结果, InNbO_4 第二相含量进一步增加, 虽然会导致电导率不断提高, 但 Seebeck 系数显著下降, 功率因子反而降低, 进而导致样品的功率因子在高温下略低于文献中的 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 元素掺杂样品。

为进一步研究其高温热电性能, 图 7(a) 给出了 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 样品的总热导率(κ_{tot})随温度的变化曲线。其中, 电子热导率可以通过 Wiedemann-Franz 定律($\kappa_{\text{ele}}=L\sigma T$)计算获得, 结果如图 7(b) 所示。对于简并半导体而言, 洛伦兹因子 L 可以视为常数,

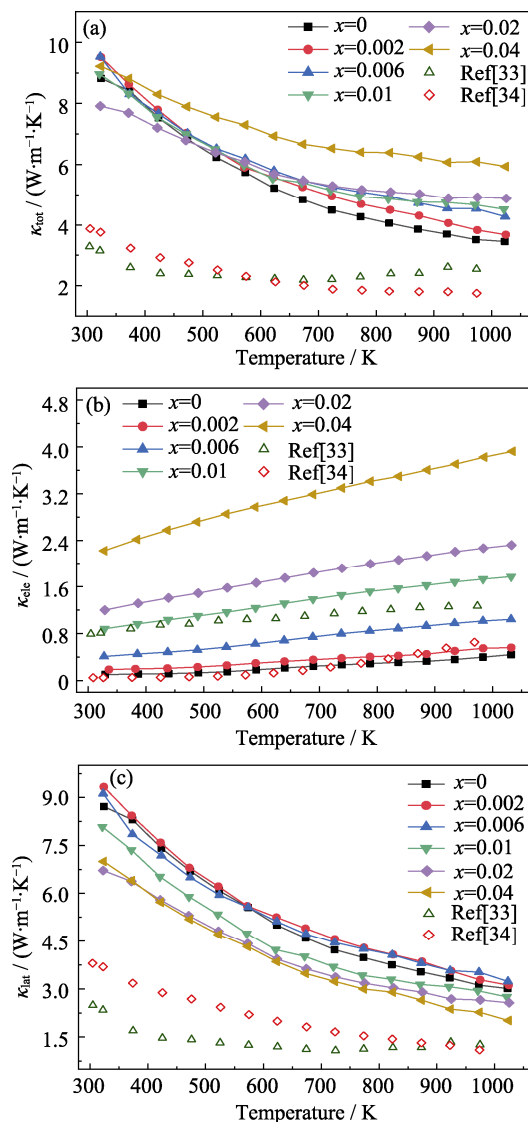


图 7 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 、 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 的 (a) 总热导率、(b) 电子热导率和 (c) 晶格热导率随温度的变化曲线

Fig. 7 Temperature dependence of (a) total thermal conductivity, (b) electronic thermal conductivity and (c) lattice thermal conductivity of $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$, $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] and $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34]

选取 $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ 。从图中可以看出, 随着温度升高, 声子间的 U 过程碰撞增加, 导致弛豫时间缩短^[39], 总热导率下降。其中, 纯相 In_2O_3 样品的总热导率由 323 K 的 $8.82 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低至 1023 K 的 $3.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。低温下, 随着 InNbO_4 形成, 样品的总热导率并没有发生明显上升, 而高温下随着 InNbO_4 含量的增加却不断上升。这主要是由于引入 InNbO_4 第二相导致颗粒细化, 以及样品中孔洞数量增加, 增强了声子的散射, 因此样品的晶格热导率 (图 7(c)) 有所下降, 导致总热导率并未随电子热导率的提高而上升。随着温度升高, 相对于声子散射增强, 电导率升高导致的电子热导率增加对总热导率的作用更加显著, 使总热导率呈上升趋势。纯相样品的热导率在 1023 K 时最低。较高的电子热导率和晶格热导率也导致其它样品的总热导率相比于元素掺杂的 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 样品有所提高。

从电性能与热性能的测量结果, 可以计算出各样品的热电优值 (ZT) 随温度的变化, 结果如图 8 所示。各样品的 ZT 值均随温度的升高而不断增大。对于 $x=0.002$ 的样品, 由于其具有最高的功率因子和较低的热导率, 因此该样品的 ZT 值最高。当温度位于 1023 K 时, 样品的 ZT 值达到了 0.187, 相比于该温度下的纯相样品提高了 9%。而对于其他样品, Seebeck 系数明显下降和总热导率提高, 导致其 ZT 值均低于纯相样品。而更高的总热导率使样品的 ZT 值低于文献中元素掺杂 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 样品的 0.33 和 0.42。

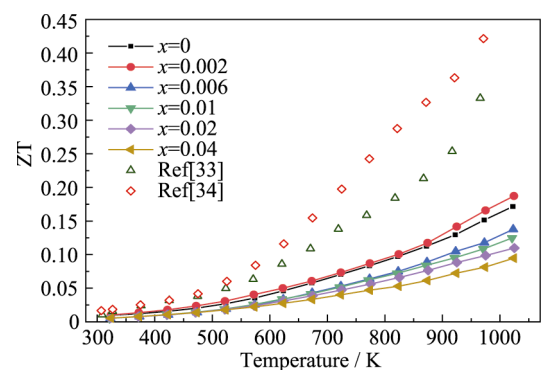


图 8 $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$ 、 $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] 和 $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34] 的热电优值 ZT 随温度的变化曲线

Fig. 8 Temperature dependence of ZT for $(1-x)\text{In}_2\text{O}_3/x\text{InNbO}_4$, $\text{In}_{1.76}(\text{Zn}_{0.12}\text{Ge}_{0.12})\text{O}_3$ ^[33] and $\text{In}_{1.88}\text{V}_{0.12}\text{O}_3$ ^[34]

3 结论

本研究通过固相反应法结合放电等离子烧结制备了高致密度的 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{InNbO}_4$ 复合热电材料, 通过

引入 InNbO_4 第二相来调控 In_2O_3 的热电性能。引入 InNbO_4 有效提高了样品的载流子浓度, 使电导率显著上升, 其中 $0.96\text{In}_2\text{O}_3/0.04\text{InNbO}_4$ 样品在 1023 K 时的电导率高达 $1548 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比不含 InNbO_4 的样品提高了近 8 倍, 且高于大多数 In_2O_3 基热电材料的高温电导率。但由此造成电子热导率升高, 反而导致总热导率上升。同时, Seebeck 系数明显下降也导致了 ZT 值并未如预期显著提高。在 1023 K 时, ZT 值仅由 0.171 提高至了 0.187。通过本研究证实, 原位复合 InNbO_4 第二相可以有效改善 In_2O_3 的电性能, 如果能进一步降低其热导率, 将有望进一步提高 ZT 值。

参考文献:

- [1] BAKKER F L, SLACHTER A, ADAM J P, *et al.* Interplay of peltier and seebeck effects in nanoscale nonlocal spin valves. *Physical Review Letters*, 2010, **105**(13): 136601.
- [2] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321**(5895): 1457–1461.
- [3] LI J B, WANG J, LI J F, *et al.* Broadening the temperature range for high thermoelectric performance of bulk polycrystalline strontium titanate by controlling the electronic transport properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6**(28): 7594–7603.
- [4] KANG H J, ZHANG X Y, WANG Y X, *et al.* Effect of rare-earth variable-valence element Eu doping on thermoelectric property of BiCuSeO . *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35**(9): 1041–1046.
- [5] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [6] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(19): 12123–12149.
- [7] ROWE D M. CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC, 1995: 407.
- [8] ZHANG C C, WANG X, PENG L M. Thermoelectric transport characteristics of n-type $(\text{PbTe})_{1-x-y}(\text{PbS})_x(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$ systems via stepwise addition of dual components. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(9): 936–942.
- [9] MEHTA R J, ZHANG Y, KARTHIK C, *et al.* A new class of doped nanobulk high-figure-of-merit thermoelectrics by scalable bottom-up assembly. *Nature Materials*, 2012, **11**(3): 233–240.
- [10] BISWAS K, HE J, BLUM I D, *et al.* High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, **489**(7416): 414–418.
- [11] SARAMAT A, SVENSSON G, PALMQVIST A E C, *et al.* Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. *Journal of Applied Physics*, 2006, **99**(2): 023708.
- [12] LAN J L, LIN Y H, LIU Y, *et al.* High thermoelectric performance of nanostructured In_2O_3 -based ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(8): 2465–2469.
- [13] KING P D C, VEAL T D, FUCHS F, *et al.* Band gap, electronic structure, and surface electron accumulation of cubic and rhombohedral In_2O_3 . *Physical Review B*, 2009, **79**(20): 205211.
- [14] GUILMEAU E, BERARDAN D, SIMON C, *et al.* Tuning the transport and thermoelectric properties of In_2O_3 bulk ceramics through doping at in-site. *Journal of Applied Physics*, 2009, **106**(5): 053715.
- [15] MILLER D R, AKBAR S A, MORRIS P A. Nanoscale metal oxide-based heterojunctions for gas sensing: a review. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 2014, **204**: 250–272.
- [16] HAMBERG I, GRANQVIST C G, BERGGREN K F, *et al.* Band-gap widening in heavily Sn-doped In_2O_3 . *Physical Review B*, 1984, **30**(6): 3240–3249.
- [17] MAREZIO M. Refinement of the crystal structure of In_2O_3 at two wavelengths. *Acta Crystallographica*, 1966, **20**: 723–728.
- [18] DU K, DENG S P, QI N, *et al.* Ultralow thermal conductivity in In_2O_3 mediated by porous structures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, **288**: 109525.
- [19] LIU Y, XU W, LIU D B, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Ga-doped In_2O_3 ceramics via synergistic band gap engineering and phonon suppression. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, **17**(17): 11229–11233.
- [20] CHENG B, LIN Y H, LAN J L, *et al.* Preparation of In_2O_3 - $\text{Sr}_2\text{RuErO}_6$ composite ceramics by the spark plasma sintering and their thermoelectric performance. *Journal of Materials Science & Technology*, 2011, **27**(12): 1165–1168.
- [21] GREGORY O J, AMANI M, FRALICK G C. Thermoelectric power factor of In_2O_3 :Pd nanocomposite films. *Applied Physics Letters*, 2011, **99**(1): 013107.
- [22] LÜ J, KAKO T, ZOU Z G, *et al.* Band structure design and photocatalytic activity of In_2O_3 /N-InNbO₄ composite. *Applied Physics Letters*, 2009, **95**(3): 032107.
- [23] WANG J, LI J B, YU H Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance in n-type SrTiO_3 /SiGe composite. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12**(2): 2687–2694.
- [24] CHEN Q F, WANG X X, WU Z S, *et al.* Recent advances in SnSe-based thermoelectric materials. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2020, **44**(12): 1316–1324.
- [25] YANG Y X, WU Y H, ZHANG Q, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of Bi_2Se_3 /TiO₂ composite. *Rare Metals*, 2020, **39**(8): 887–894.
- [26] ZHOU M, ZU X T, SUN K, *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen generation of nano-sized mesoporous InNbO_4 crystals synthesized via a polyacrylamide gel route. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **313**: 99–108.
- [27] BADRINARAYANAN S, MANDELA A B. Oxygen interaction with ternary chalcogenide: an electron spectroscopy for chemical analysis study of AgInTe_2 . *Journal of Materials Research*, 1995, **10**(5): 1091–1098.
- [28] CHATTERJI D, VEST R W. Thermodynamic properties of system indium-oxygen. *Journal of the American Ceramic Society*, 1972, **55**(11): 575–578.
- [29] ZHANG B, BAO N, WANG T, *et al.* High-performance room temperature NO_2 gas sensor based on visible light irradiated In_2O_3 nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **867**: 159076.
- [30] ZHANG B, CHENG M, LIU G, *et al.* Room temperature NO_2 gas sensor based on porous Co_3O_4 slices/reduced graphene oxide hybrid. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **263**: 387–399.
- [31] LI J B, WANG Y X, YANG X, *et al.* Processing bulk insulating CaTiO_3 into a high-performance thermoelectric material. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131121.
- [32] YANG D, SU X, LI J, *et al.* Blocking ion migration stabilizes the high thermoelectric performance in Cu_2Se composites. *Advanced Materials*, 2020, **32**(40): 2003730.
- [33] AHMAD A, HUSSAIN M, LIN Y H. Synergistically improving the thermoelectric performance of In_2O_3 via a dual-doping and nanostructuring approach. *Materials Research Express*, 2019, **6**(10): 105507.
- [34] AHMAD A, HUSSAIN M, ZHOU Z F, *et al.* Thermoelectric performance enhancement of vanadium doped n-type In_2O_3 ceramics via carrier engineering and phonon suppression. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, **3**(2): 1552–1558.
- [35] CHENG B, FANG H, LAN J L, *et al.* Thermoelectric performance of Zn and Ge co-doped In_2O_3 fine-grained ceramics by the spark plasma sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(8): 2279–2281.
- [36] LIU Y, LIN Y H, LAN J L, *et al.* Effect of transition-metal cobalt doping on the thermoelectric performance of In_2O_3 ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(10): 2938–2941.
- [37] BERARDAN D, GUILMEAU E, MAIGNAN A, *et al.* In_2O_3 :Ge, a promising n-type thermoelectric oxide composite. *Solid State Communications*, 2008, **146**(1/2): 97–101.
- [38] LIU Y, LIN Y H, XU W, *et al.* High-temperature transport property of $\text{In}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.10$) fine grained ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(8): 2568–2572.
- [39] MORELLI D T, HEREMANS J P, SLACK G A. Estimation of the isotope effect on the lattice thermal conductivity of group IV and group III-V semiconductors. *Physical Review B*, 2002, **66**(19): 195304.