p型 Bi_2Te_3 基材料的垂直转角挤压制备与热电性能*

郜顺奇¹⁾²⁾ 李珺杰^{1)2)†} 陈硕¹⁾²⁾ 鄢永高¹⁾²⁾
 苏贤礼^{1)2)‡} 张清杰²⁾ 唐新峰¹⁾²⁾

(武汉理工大学襄阳示范区,湖北隆中实验室,襄阳 441000)
 (武汉理工大学,材料复合新技术全国重点实验室,武汉 430070)
 (2025年2月8日收到;2025年4月8日收到修改稿)

粉末冶金制备技术是制备兼具优异力学性能和热电性能 Bi₂Te₃ 基块状材料的重要途径,但是粉末冶金制备过程中样品取向损失导致材料热电性能不高,开发具有强板织构、细晶粒 Bi₂Te₃ 基热电材料的制备技术 是高性能 Bi₂Te₃ 基热电材料研究的重点.本文采用垂直转角挤压制备技术制备了系列 p型 Bi₂Te₃ 基材料,系 统研究了挤压温度对材料微结构和织构特征的影响规律及其对材料热电性能的影响规律,在垂直转角挤压 过程中,材料经历了剧烈的塑性变形,导致材料内部晶粒的破碎、重排及偏转,同时挤压过程中高温有助于材 料中晶粒的动态再结晶和生长过程,实现了晶粒的细化,773 K挤压样品在垂直于压力方向和平行于压力方 向上分别取得了 *F*₍₀₀₁=0.51 和 *F*₍₁₁₀₎=0.30 的高取向因子,即从热压样品中面织构向挤压样品中板织构的转变, 这种微结构特征显著地提升了样品的载流子迁移率,773 K挤压样品室温下载流子迁移率高达 345.4 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 与区熔样品相当,表现出优异的电输运性能,室温下功率因子达到 4.43 mW·m⁻¹·K⁻²,与此同时,773 K挤压样 品的晶格热导率和双极热导率之和在 323 K时降低至最小值 0.78 W·m⁻¹·K⁻¹,最终 773 K挤压样品在 323 K 时获得最大 *ZT*值 1.13,较热压样品提高了近 70%.该研究为高性能强板织构、细晶粒 Bi₂Te₃ 基热电材料的制 备提供了新途径,为微型热电器件的制造奠定了重要基础.

关键词:垂直转角挤压制备技术,挤压温度,微结构,热电性能 PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa CSTR: 32037.14.aps.74.20250152

DOI: 10.7498/aps.74.20250152

1 引 言

Bi₂Te₃基合金是室温附近性能最优异的热电 材料^[1-4],是目前唯一得到广泛商业化应用的热电 材料^[5,6],它具有六方层状晶体结构,层内沿*c*轴方 向由—Te(1)—Bi—Te(2)—Bi—Te(1)—五原子层 构成,由离子键和共价键结合,而交替排布的5原 子层间由相对较弱的范德瓦耳斯力连接^[7].这种独 特的层状结构导致 Bi₂Te₃基化合物的热电输运特 性表现出明显的各向异性^[8,9],材料面内的电导率 是面外电导率的 3—7 倍,沿着面内方向表现出优 异的热电性能.

为了获得高性能的 Bi₂Te₃ 基材料, 研究者发 展了区熔制备技术, 这也是目前商业化使用最多的 制备技术^[6,10-14], 采用区熔制备技术可以获得粗大 晶粒和近乎单晶取向特性的材料, 样品表现出高的 载流子迁移率和优异的电性能. 然而, 区熔材料的 粗晶粒和近乎完美的纹理使其容易沿基面解理, 力 学性能差, 样品加工成品率低, 限制了其应用, 特

© 2025 中国物理学会 Chinese Physical Society

^{*} 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0505900) 和国家自然科学基金 (批准号: W2412066) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: suxianli@whut.edu.cn

别是在微型热电器件方面的应用.

为了获得高力学性能的 Bi₂Te₃ 基材料, 研究 者发展了粉末冶金制备技术, 如通过自蔓延燃烧合 成 (SHS)^[14,15]、球磨 (BM)^[16,17] 结合热压 (HP)^[18-20] 或放电等离子烧结 (SPS)^[21,22] 合成了多晶材料, 通 过上述方法显著细化了晶粒, 提升了材料的力学性 能, 然而多晶 Bi₂Te₃ 基材料中织构和取向的损失 及显著增强的晶界载流子散射, 导致载流子迁移率 急剧降低^[20]. 因此, 获得强板织构特征、细晶粒的 样品是获得兼具优异热电性能和力学性能 Bi₂Te₃ 基材料的关键.

为了提升多晶 BioTeo 基样品的织构, 研究者 们发展了液相辅助烧结[23,24]、热变形[22-26]和热挤 出[5,27] 等制备技术. 采用液相辅助烧结制备技术和 热变形制备技术可以显著地提升样品的取向性,但 与区熔样品相比,取向性相对较弱,且样品中取向 的均匀性较差.此外,液相辅助烧结过程中化学组 成控制困难, 热变形过程中由于复杂的加热和冷却 过程,会导致热电性能重复性差.针对以上问题, 研究者们发展了热挤出变形制备技术,采用该方法 通过有效地控制挤出过程中的剪切变形过程和动 态再结晶过程,可以显著地细化材料的晶粒并获得 强的织构,在垂直于压力方向表现出(110)的强取 向特征,但在平行于压力方向上取向特征不均匀, 生成了类似于丝织构特征,这种丝织构特征对于提 升样品载流子迁移率的能力很有限,与区熔生长样 品相比依然还有较大提升空间.因此,研究者们在 此基础上,又发展了Bi₂Te₃基热电材料垂直转角 挤压制备技术,充分利用热挤出变形制备技术中的 剪切变形过程和动态再结晶过程细化晶粒,并进一 步使晶粒沿挤出方向进行定向排列,形成类似板织 构特征,获得与区熔生长样品相当的载流子迁移 率,但截止目前人们对垂直转角挤压过程中材料微 结构和织构特征的演变规律及其对热电性能的影 响规律的系统研究较少.

因此在本研究中,采用垂直转角挤压制备技术 制备了系列 Bi₂Te₃基样品,系统研究了挤压温度 对材料微结构和织构特征的影响规律以及其对材 料热电性能的影响规律.在垂直转角挤压过程中, 材料经历剧烈塑性变形引发晶粒重排与偏转;而高 温条件促进晶粒的动态再结晶和生长过程,最终形 成了垂直于压力方向的强 (00*1*) 织构与平行于压力 方向的强 (110) 织构,成功实现从热压样品中弱面 织构向挤压样品中板织构的转变.这种独特的微结 构演变显著地提升了载流子迁移率,773 K挤压样 品在室温下的迁移率值达到 345.4 cm²·V⁻¹·s⁻¹,与区 熔法制备的样品相当^[28],并实现了 4.43 mW·m⁻¹·K⁻² 的优异功率因子,773 K挤压样品的晶格热导率 和双极热导率之和在 323 K时降低至最小值 0.78 W·m⁻¹·K⁻¹,得益于电与热输运性能的协同优 化,该样品在 323 K时获得最大 *ZT* 值为 1.13,较 热压样品提高了近 70%.

2 实验方法

2.1 材料的制备

将高纯度的 Bi (99.99%), Sb (99.99%), Te (99.99%) 按 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 化学计量比称量,并将混 合物真空密封在锥形管尖石英管中.将密封的石英 管放置于摇摆熔融炉中加热至 973 K,在此温度下 保温 5 h,快速淬火冷却至室温,将淬火后的锭体 放入破碎机进行破碎,将破碎粉末进行热压烧结,其中烧结温度为 673 K,烧结压力为 100 MPa,得 到直径为 32 mm 的圆柱形热压块体材料,样品标 记为 HP. 垂直转角挤压模具模腔为直径 32 mm 的圆,锥形变径区与水平方向呈 40°夹角,出料高 度为 8 mm,宽度为 30 mm.随后固定挤压速率为 0.2 mm/min,分别在 673, 698, 723, 748, 773 K 温 度条件下,进行垂直转角挤压,挤压后样品分别标 记为 673 K-HE, 698 K-HE, 723 K-HE, 748 K-HE, 773 K-HE 等.

2.2 材料的物相组成和微结构表征

采用块体 X 射线衍射技术 (XRD, PANalytical-Empyrean; Cu Kα)分析样品的物相组成.利 用电子背散射衍射 (EBSD)分析了材料的晶粒分 布、织构和小角晶界等.采用日本日立公司生产的 SU-8020型场发射扫描电子显微镜 (field emission scanning electron microscope, FESEM)观察样品 表面微观结构和背散射电子相测试,结合德国 Bruker 公司的能谱仪 (energy dispersive spectrometer, EDS) 对样品进行组成元素的面分布分析.

2.3 热电性能测试

考虑到材料的各向异性,在不做特殊说明的情况下,本研究中所有性能的测试均沿着垂直于压力

方向测量, 样品的电导率和塞贝克系数由商用设备 (LSR-3, Linseis, Germany) 在 He 气氛下进行测量. 材料的热导率根据 $\kappa = \rho D C_p$ 关系式计算得到, 其 中 ρ 为材料的密度, 采用阿基米德排水法进行测量; D 为材料的热扩散系数, 采用激光微扰法通过商用 设备 (LFA-467, Netzsch, Germany) 测得; C_p 为 材料的热容, 采用 Dulong-Petit 定律计算得到. 由 美国 Lakeshore 公司生产的 8400 系列霍尔效应测 试系统采用范德堡法测试得到室温霍尔系数.

3 结果与讨论

3.1 相组成与微结构

图 1(a), (b) 分别为热压烧结的示意图和垂直

转角挤压的示意图. 样品的制备工艺为: 将熔融淬 火后锭体破碎获得粉末样品, 然后放入热压模具中 进行热压烧结, 获得热压样品, 随后将热压样品放 入垂直转角挤压模具中进行垂直转角挤压, 得到挤 压块体材料.

取向因子的计算公式:

$$P_0 = \sum I_0(uvw) \Big/ \sum I_0(hkl), \tag{1}$$

$$P = \sum I(uvw) \Big/ \sum I(hkl), \tag{2}$$

$$F = (P - P_0)/(1 - P_0), \qquad (3)$$

其中 P₀和 P代表完全无取向的粉末和具有择优取 向块体样品的 (*uvw*) 晶面的衍射峰强度之和与所 有 (*hkl*) 晶面衍射峰强度之和的比值. 当块体样品



图 1 (a) 高温热压装置及晶粒取向示意图; (b) 高温垂直转角挤压装置及晶粒取向示意图. 块体 Bi₂Te₃ 基样品的 XRD 谱图及取 向因子 (c) 热压样品和挤压样品垂直于压力方向; (d) 热压样品和挤压样品平行于压力方向

Fig. 1. (a) Schematic diagram of high-temperature hot pressing device and grain orientation; (b) schematic diagram of high-temperature vertical corner device and schematic diagram of grain orientation. XRD spectra and orientation factors of bulk Bi_2Te_3 based samples: (c) hot pressed and extruded samples perpendicular to the pressure direction; (d) hot pressed samples and extruded samples are parallel to the direction of pressure. 的晶粒完全无序时, *F* = 0; 当块体样品具有完美 织构时, 在特定方向的特性晶面取向因子 *F* = 1.

图 1(c) 为热压块体样品和挤压块体样品垂直 于压力方向上的 XRD 图谱及计算得到沿着 (001) 晶面的取向因子 F(001),可以看出所有样品的 XRD 图谱衍射峰均与 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃(96-153-0823) 标准 卡片相匹配,在 XRD 的检测极限范围内未观测到 明显的第二相,所有样品在垂直于压力方向均表现 出 (001) 的取向特征, 热压样品 F(001) 取向因子为 0.32, 经过垂直转角挤压后, 挤压样品 F(00) 取向因 子发生明显提升,随着挤压温度的升高,(001)取向 逐渐增强并达到峰值,723 K挤压样品取向因子 F(001) 达到 0.55, 随着挤压温度的进一步提升, 取向 因子 F(001) 基本不变. 图 1(d) 为热压块体样品和挤 压块体样品平行于压力方向上的 XRD 图谱及计 算得到沿着 (110) 晶面的取向因子 F(110), 热压样 品取向因子 F(110) 为 0.07, 但经过垂直转角挤压后, 挤压样品取向因子 F(110) 显著提升, 随着挤压温度 的升高,逐渐达到峰值,773 K挤压样品 F(110) 取 向因子达到最大值,为0.30.由此可以看出,垂直 转角挤压过程中,晶粒发生偏转并沿挤出方向进行 了定向排列,完成由热压样品中面织构向挤压样品 中板织构的转变.

为了进一步分析样品的制备工艺对微结构、物 相和化学组成的影响规律,选取热压样品、673 K 挤压样品和 773 K 挤压样品三个典型样品作为代 表进行分析,采用电子探针显微分析 (EPMA) 表 征样品的背散射电子相,并采用能量色散 X 射线 谱仪 (EDS) 来分析样品中的元素组成. 为了观察 和分析试样的显微组织和织构特征,采用场发射扫 描电镜 (FESEM) 观测三个样品自由断裂面的微 观形貌. 图 2(a1), (b1), (c1) 为从垂直于压力方向观 察不同样品自由断裂面的显微结构照片. 从图 2(a1) 可以看出,在热压样品中,沿垂直于压力方向上可 以观测到大量片状结构,晶粒尺寸分布很不均匀, 为1-50 µm. 图 2(b1)为673 K挤压样品垂直于 压力方向自由断裂面的微观结构照片,可以看出经 过垂直转角挤压后,晶粒得到了明显的细化,但由 于材料内晶粒的动态再结晶过程进行的并不彻底, 仍然可以观测到大晶粒包裹着小晶粒的现象, 晶粒 尺寸分布为 1-30 µm. 773 K 挤压样品垂直于压 力方向自由断裂面的微结构如图 2(c1) 所示, 与 673 K挤压样品相比,由于挤压温度的升高,晶粒 尺寸分布变得更加均匀,并发生了晶粒的长大,晶 粒平均尺寸约为 10 µm. 图 2(a2), (b2), (c2)为平 行于压力方向观察不同样品自由断裂面的微观形 貌. 从图 2(a2) 可以看出, 热压样品呈现出层状结 构特征但没有明显的取向性. 经过垂直转角挤压 后,从 673 K挤压样品的断裂表面可以看出,晶粒 发生了明显的动态再结晶,晶粒尺寸变得更加细小 且具有取向性,如图 2(b2)所示.随着挤压温度的 升高,从 773 K挤压样品的断裂表面,如图 2(c2) 可以看出, 晶粒尺寸发生长大, 表现出更高的取向 性. 图 2(a3), (b3), (c3) 为三个样品垂直于压力方 向上抛光面背散射电子像和元素面分布照片,在所 有样品中,未观测到明显的衬度差异,所有样品中 Bi, Sb和Te等元素分布均匀,表明所有样品为均 匀的单相. 以上结果表明材料的制备工艺对材料的 微结构产生了重要影响,经过垂直转角挤压后,完 成了从热压样品中弱面织构向挤压样品中板织构 的转变,无论是在垂直于压力方向还是平行于压力 方向均表现出更高的取向性,但是所有样品的组成 分布均匀.

为了进一步揭示挤压温度对垂直转角挤压样 品微结构的影响规律,对热压样品、673 K 挤压 样品和 773 K挤压样品进行了电子背散射衍射 (EBSD)分析. 图 3 为热压样品、673 K 挤压样品 和 773 K 挤压样品垂直于压力方向的电子背散射 衍射 (EBSD) 分析照片. 图 3(a1) 为热压样品的反 极图面分布图,其中的插图为{0001}的极图,反极 图面分布图中红色、蓝色和绿色分别代表 [0001], [1010] 和 [0110] 晶向, 热压样品中晶粒尺寸分布非 常不均匀,大部分呈现红色,表明在垂直于压力方 向上, 热压样品表现出 [0001] 取向. 图 3(a2) 为热 压样品的晶界分布图,晶界分布图中红色线条、 绿色线条和蓝色线条分别代表错配角为 2°---5°, 5°-10°和>10°的晶界,可以看出热压样品中存在 着大量小角度晶界, 2°—10°的晶界占比高达 51%, 且存在着大量位错. 晶粒取向扩展 (GOS) 分析是 一种用于评估多晶材料内部晶粒取向均匀性和变 形程度的方法,通过测量单个晶粒内部取向的变化 来评估该晶粒经历的塑性变形和应变分布,较高 的 GOS 值通常意味着晶粒内部存在较大的取向差 异,表明该晶粒经历了较大的塑性变形.相反,低的 GOS 值则表明晶粒内部取向较为均匀. GOS≤1° 代表样品中的完全再结晶组织 (CDRX), 1°<GOS



图 2 垂直和平行于压力方向上热压样品和挤压样品的场发射扫描电镜 (FESEM) 图像, 垂直于压力方向上抛光表面的背散射电 子像, 以及 Sb, Te 和元素 Bi 的面扫描 EDS 能谱图 (a1)—(a3) 热压样品; (b1)—(b3) 673 K 挤压样品; (c1)—(c3) 773 K 挤压样品 Fig. 2. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) images of hot pressed and extruded samples perpendicular and parallel to the pressure direction, as well as backscattered electron images of the polished surface perpendicular to the pressure direction, and surface scanning EDS spectra maps for Sb, Te, and Bi elements: (a1)–(a3) Hot pressed samples; (b1)–(b3) 673 K extruded sample; (c1)–(c3) 773 K extruded sample.

<5°代表样品中的部分再结晶组织 (PDRX), 而 GOS≥5°代表样品中的形变组织 (Def.). 从图 3(a3) 热压样品的晶粒取向扩展分析图中可以看出,动态 再结晶完成程度较低, 仅为 7.8%, 存在着大量的 形变组织,表明热压样品中晶粒取向非常不均匀. 图 3(a4) 为热压样品的核平均取向偏差 (KAM) 图, 高核平均取向偏差值区域通常对应于高位错密 度区域,由于热压过程的塑性变形引入了大量的位 错结构,所以在热压样品中存在着大量高密度位错 区域.相比与热压样品,673 K挤压样品由于垂直 转角挤压过程中发生了明显的动态再结晶过程,产 生了晶粒的细化,晶粒平均尺寸减少至 1.66 μm, 动态再结晶完成程度增大到 61.4%, 同时从 673 K 挤压样品的反极图面分布图中可以看出, 与热压样 品相比,更多晶粒呈现出红色,说明其表现出比热 压样品更强的 [0001] 取向. 由于形变过程的能量主 要来源于位错运动,因此挤压后样品中高核平均取 向差区域显著减少.由于形变组织内存在高密度位 错结构,这种高位错密度能够有效地促进小角晶界 的形成,因此,小角晶界比例与形变组织呈同步降 低趋势.随着挤压温度的升高,进一步促进了晶粒 动态再结晶过程,形变组织、高核平均取向差区域 和小角晶界逐渐消失.

如前所述,所制备的样品表现出明显的各向异性,为了进一步揭示样品的各向异性,又对样品平行于压力方向进行了电子背散射衍射 (EBSD)分析,图 4(a1)为热压样品的反极图面分布图,图中红色、蓝色和绿色分别代表 [0001], [1010]和 [0110] 晶向,样品中红色、绿色和蓝色的晶粒都存在,表明在平行于压力方向上,没有表现出很明显的织构特征,与前述 XRD 测试结果一致.图 4(a2)为热压样品的晶界分布图,样品中存在着一些小角度晶



图 3 样品在垂直于压力方向上的电子背散射衍射 (EBSD) 分析,包括插入{000}极图的反极图面分布图、晶界分布图、晶粒取向扩展 (GOS) 图和核平均取向偏差 (KAM) 图 (a1)—(a4) 热压样品; (b1)—(b4) 673 K 挤压样品; (c1)—(c4) 773 K 挤压样品; (d) 平均晶粒尺寸; (e) 小角度晶界 (Lagd) 比例; (f) 不同组织百分比. CDRX, PDRX 和 Def 分别代表完全再结晶组织、部分再结晶组织和形变组织

Fig. 3. Electron backscatter diffraction (EBSD) analysis of the sample in the direction perpendicular to the pressure direction, including the inverse pole figure map of the inserted {000} pole plot, grain boundary distribution, grain orientation spread (GOS) plot, and kernel average misorientation (KAM) maps: (a1)-(a4) Hot-pressed sample; (b1)-(b4) 673 K extruded sample; (c1)-(c4) 773 K extruded sample; (d) average grain size; (e) percentage of low-angle grain boundaries; (f) percentage of different microstructures. CDRX, PDRX, and Def represent fully complete recrystallized microstructure, partial recrystallized microstructure, and deformed microstructure, respectively.

界. 热压样品经过垂直转角挤压后, 673 K挤压样 品中大部分晶粒表现为绿色和蓝色, 表明在平行于 压力方向, 样品表现出 [1010] 和 [0110] 取向特征, 与此同时样品中出现了大量的细小晶粒, 平均晶粒 尺寸减少至 1.74 μm, 小角度晶界占比增至 45.4%, 出现了大量的形变组织, 动态再结晶完成程度降低 至 8.9%. 如图 4(a4), (b4) 所示, 673 K挤压样品较 热压样品,出现了更多的高核平均取向差区域,表 明垂直转角挤压过程中发生了剧烈的塑性变形并 伴随着大量位错的产生.随着挤压温度的升高,促 进了晶粒的动态再结晶、重排和偏转过程,从 773 K挤压样品的反极图面分布图可以看出,材料 内部晶粒尺寸更加均匀,且几乎全部呈现为绿色和 蓝色,表现出比 673 K挤压样品更为明显的[1010]



图 4 样品在平行于压力方向上的电子背散射衍射 (EBSD)分析,包括插入{000}极图的反极图面分布图、晶界分布图、晶粒取向扩展 (GOS)图和核平均取向偏差 (KAM)图 (a1)—(a4)热压样品;(b1)—(b4) 673 K挤压样品;(c1)—(c4) 773 K挤压样品; (d)平均晶粒尺寸;(e)小角度晶界 (Lagd)比例;(f)不同组织百分比.CDRX,PDRX和 Def 分别代表完全再结晶组织、部分再结晶组织和形变组织

Fig. 4. Electron Backscatter Diffraction (EBSD) analysis of the sample in the direction parallel to the pressure, including the inverse pole figure map diagram of the inserted {000l} pole pattern, grain boundary distribution, grain orientation spread (GOS) diagram, and nucleus mean orientation deviation (KAM) diagram: (a1)–(a4) Hot-pressed sample; (b1)–(b4) 673 K extruded sample; (c1)–(c4) 773 K extruded sample; (d) average grain size; (e) percentage of low-angle grain boundaries; (f) percentage of different microstructures. CDRX, PDRX, and Def represent complete recrystallized microstructure, partial recrystallized microstructure, and deformed microstructure, respectively.

和 [0110] 织构特征. 773 K 挤压样品中动态再结晶 完成程度增至 48%, 而形变组织下降到 5%, 小角 度晶界和高核取向偏差区域明显减少.

综上所述,垂直转角挤压过程中,在垂直于压 力方向上由于晶粒优先沿着最小抗力方向生长,即 沿着挤出方向生长,使得原热压样品的(001)织构 进一步增强;而在平行于压力方向上由于挤压过程 中与模具内壁存在摩擦力,这种摩擦阻力会促进晶 粒的翻转,使晶粒定向排布,达到降低摩擦阻力的 效果,从而在挤压样品中形成了原热压样品中没有 的(110)织构,最终完成了从热压样品中面织构向 挤压样品板织构的转变.当挤压温度较低时,原子 扩散速率较低,限制了晶粒的动态再结晶、晶粒长 大过程及晶粒的偏转速度,随着挤压温度的升高, 这些过程得以快速进行,所以形成了更为明显的板 织构特征.



图 5 样品的电输运性能 (a)电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 室温下载流子迁移率与载流子浓度的函数关系; (d) 功率因子 Fig. 5. The electrical transport properties of the sample: (a) Conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) carrier mobility as a function of carrier concentration at room temperature; (d) power factor.

3.2 挤压温度对电输运性能的影响

图 5 为热压样品和不同温度下挤压样品的电 输运性能随温度变化关系曲线.图 5(a)为热压样 品和不同温度下挤压样品的电导率随温度变化 关系曲线,在室温下,热压样品的电导率为 10.9× 10⁴ S/m,经过垂直转角挤压后,电导率在 773 K 挤压样品中达到最小值 8.6×10⁴ S/m;图 5(b)为 热压样品和不同温度下挤压样品的 Seebeck 系数 随温度变化关系曲线,所有样品的 Seebeck 系数均 为正数,表现为 p型传导,Seebeck 系数的数值随 温度升高先增大后减少,这可能由于 Bi₂Te₃基热 电材料带隙较小,在较低的温度下已经发生了本征 激发所致.在室温下,热压样品的 Seebeck 系数为 157.6 μV/K,室温下挤压样品的 Seebeck 系数随挤 压温度的升高而升高,在 773 K 挤压样品中达到 最大值为 226.9 μV/K.

为了深入理解不同制备工艺和垂直转角挤压 工艺参数对样品的电传输特性的影响,我们测量了 样品室温的霍尔系数,在单抛物线能带结构的假设 下,计算得到了样品室温的载流子浓度和载流子迁

移率,具体见表1和图5(c).室温下,热压样品的 载流子浓度为 4.02×10¹⁹ cm⁻³, 经过垂直转角挤压 后,载流子浓度发生了降低,673 K挤压样品的载 流子浓度为 2.99×10¹⁹ cm⁻³, 室温下挤压样品的载 流子浓度随挤压温度的升高而降低,773 K挤压样 品载流子浓度达到最小值为 1.71×10¹⁹ cm-3, 这可 能与垂直转角挤压过程中非基面滑移产生的类施 主效应[18,29] 有关. 这种类施主效应导致空穴浓度 的降低,随挤压温度的升高,类施主效应更加显著, 使得载流子浓度进一步降低. 室温下, 热压样品的 载流子迁移率仅为144.1 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 经过垂直转 角挤压后,样品的载流子迁移率显著增加,673 K 挤压样品的载流子迁移率增加至 224.6 cm²·V⁻¹·s⁻¹. 随着挤压温度的升高,样品的载流子迁移率进 一步增加,773 K挤压样品载流子迁移率为345.4 cm²·V⁻¹·s⁻¹,该迁移率与同等载流子浓度下区熔样 品基本相当,远高于文献报道热变形样品和热挤压 样品[27,28].

如图 5(c) 所示, 经垂直转角挤压制备的样品 的迁移率远远偏离了 $\mu \propto n^{-1/3}$ 曲线, 这主要归结 于垂直转角挤压过程中样品生成了板织构特征, 显 热压样品和挤压样品的室温物理性能参数

表 1

| Table 1. Room temperature physical performance parameters of hot pressed samples and extruded samples. | | | | | | |
|--|---|------------------------------------|----------------------------|---|--|---------------|
| ample | $\sigma/(10^4~{ m S}{ m \cdot m^{-1}})$ | $S/(\mu { m V}{\cdot}{ m K}^{-1})$ | $n/(10^{19}~{ m cm^{-3}})$ | $\mu/(\mathrm{cm}^2{\cdot}\mathrm{V}^{-1}{\cdot}\mathrm{s}^{-1})$ | $PF/(\mathrm{mW}\cdot\mathrm{m}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-2})$ | m^{*}/m^{0} |
| HP | 10.9 | 157.6 | 4.02 | 144.1 | 2.72 | 1.13 |
| K-HE | 9.6 | 179.5 | 2.99 | 224.6 | 3.11 | 1.11 |
| K-HE | 10.6 | 189.6 | 2.60 | 252.2 | 3.83 | 1.10 |
| K-HE | 10.5 | 204.2 | 2.24 | 274.3 | 4.40 | 1.12 |
| K-HE | 10.1 | 205.4 | 2.15 | 308.5 | 4.26 | 1.10 |
| K-HE | 8.6 | 226.9 | 1.71 | 345.4 | 4.43 | 1.12 |
| K-HE | 8.6 | 226.9 | 1.71 | 345.4 | 4.43 | |



图 6 样品的热输运性能 (a) 总热导率 κ ; (b) 晶格热导率与双极热导率之和 $\kappa_{\rm L} + \kappa_{\rm b}$; (c) 不同样品的 ZT 值, 以及与文献报道三 元 p 型 Bi₂Te₃ 的 ZT 值对比

Fig. 6. Thermal transport properties of samples: (a) Total thermal conductivity κ ; (b) sum of lattice thermal conductivity and bipolar thermal conductivity $\kappa_{\rm L} + \kappa_{\rm b}$; (c) the ZT values of different samples, and the comparison with the ZT values of ternary p-type Bi₂Te₃ reported in the literature.

著地提升了样品的载流子迁移率和电传输性能. 图 5(d) 热压样品和不同温度下挤压样品功率因子随温度变化关系曲线, 室温下, 热压样品的功率因子防2.72 mW·m⁻¹·K⁻², 经垂直转角挤压后, 样品的功率因子显著增加, 673 K挤压样品的功率因子增大到 3.11 mW·m⁻¹·K⁻², 挤压样品的功率因子随挤压温度的升高持续增大, 773 K挤压样品功率因子达到最大值, 为 4.43 mW·m⁻¹·K⁻². 因为经过垂直转角挤压, 实现了热压样品中面织构向板织构的转变, 这种板织构特征使得载流子能更好地沿着 ab 面方向进行传输, 显著地提升了材料的电传输性能, 对材料的热电性能产生重要影响.

3.3 挤压温度对热输运性能和 ZT 值的影响

图 6(a) 给出了热压样品和不同温度下挤压样 品的总热导率随温度变化的关系曲线. 总热电导 率 (κ) 由电子热导率 (κ_e)、晶格热导率 (κ_L) 和双极 热导率 (κ_b) 三部分组成. 由于 U 散射和本征激发 导致双极扩散的影响, 所有样品的总热导率均随温 度升高呈现出先降低后增加的趋势. 热压样品的总 热导率在 398 K 时达到最小值 1.29 W·m⁻¹·K⁻¹, 挤 压样品中, 773 K 挤压样品在 348 K 时达到最小值 为 1.17 W·m⁻¹·K⁻¹. 材料的电子热导率 κ_e 可以由 Wiedemann-Franz 定律来描述, $\kappa_{e} = L\sigma T$, 其中 L是洛伦兹数,假设声学支声子占主导,在单抛物 线型能带结构的情况下, 洛伦兹数 L 可以通过简 化公式计算得到. 图 6(b) 展示了热压样品和不同 温度下挤压样品通过总热导率减去电子热导率计 算出晶格热导率和双极热导率的总和随温度的依 赖关系曲线.随着温度的升高,材料的晶格热导率 和双极热导率的总和先降低后升高, 热压样品在 373 K 时晶格热导率和双极热导率的总和达到最 小值为 0.79 W·m⁻¹·K⁻¹, 挤压样品中, 773 K 挤压 样品的晶格热导率和双极热导率之和在 323 K 时 降低至最小值 0.78 W·m⁻¹·K⁻¹. 图 6(c) 展示了热压 样品和不同温度下挤压样品及文献报道样品 ZT 值随温度的变化^[28-31]. 随着温度升高, 所有样品的 ZT 值先增加后降低, 热压样品在 373 K 时获得最 大ZT值0.66, 与热压样品相比, 773 K挤压样品 具有更高的功率因子同时具有较低的热导率,最终 在约 323 K 时获得最大 ZT 值 1.13, 较热压样品提 高了约 70%.

4 结 论

由于传统粉末冶金技术制备的 Bi2Te3 材料存

在因加工过程中晶粒取向度降低而限制了材料的 热电性能,本文以开发兼具强板织构与细晶粒特征 的 Bi₂Te₃ 基热电材料的垂直转角挤压制备技术为 重点,利用垂直转角挤压制备技术制备了系列 p 型 Bi₂Te₃ 材料,系统研究了挤压温度对材料微结 构、织构特征及其热电性能的调控机制.垂直转角 挤压过程中材料经历剧烈塑性变形引发晶粒的重 排和偏转. 而高温条件促进动态再结晶与晶粒生 长协同作用,实现了由热压样品中面织构向挤压 样品中板织构的转变. 对于 773 K 挤压样品, 在垂 直于压力方向上表现出 F(001)=0.51 和平行于压力 方向上 F₍₁₁₀₎=0.30 的高取向因子,这种织构特征 大大增强了样品的载流子迁移率. 对于 773 K 挤 压样品,室温下载流子迁移率为345.4 cm²·V⁻¹·s⁻¹, 与区熔样品相当, 实现了 4.43 mW·m⁻¹·K⁻² 的高功 率因子,与此同时,773 K挤压样品的晶格热导 率和双极热导率之和在 323 K 时降低至最小值 0.78 W·m⁻¹·K⁻¹. 得益于电与热输运性能的协同优 化,该样品在 323 K 时获得峰值 ZT 值 1.13, 较热 压样品提升近 70%. 本研究为开发高性能 Bi₂Te₃ 基热电材料提供了新思路,对高性能微型热电器件 的工程化应用具有重要指导价值.

参考文献

- Wei J T, Yang L L, Ma Z, Song P S, Zhang M L, Ma J, Yang F H, Wang X D 2020 J. Mater. Sci. 55 12642
- [2] Shi X L, Zou J, Chen Z G 2020 Chem. Rev. 120 7399
- [3] Xie H Y, Zhao L D, Kanatzidis M G 2023 Interdiscip. Mater. 3 5
- [4] Yang D W, Xing Y B, Wang J, Hu K, Xiao Y N, Tang K C, Lyu J N, Li J H, Liu Y T, Zhou P, Yu Y, Yan Y G, Tang X F 2024 Interdiscip. Mater. 3 326
- [5] Chen S, Luo T T, Yang Z, Zhong S L, Su X L, Yan Y G, Wu J S, Poudeu P F P, Zhang Q J, Tang X F 2024 Mater. Today Phys. 46 101524
- [6] Cao W Q, Lyu J N, Wang Z A, Zhang M Q, Yan Y G, Yang D W, Tang X F 2025 ACS Appl. Mater. Interfaces 17 14301
- [7] Huang B, Yang X Q, Liu L S, Zhai P C 2015 J. Electron. Mater. 44 1668
- [8] Medlin D L, Yang N, Spataru C D, Hale L M, Mishin Y 2019 Nat. Commun. 10 1820
- [9] Cheng Y D, Cojocaru-Miredin O, Keutgen J, Yu Y, kupers M, Schumacher M, Golub P, Raty J Y, Dronskowski R, Wuttig M 2019 Adv. Mater. 31 1904316

- [10] Li R Y, Luo T T, Li M, Chen S, Yan Y G, Wu J S, Su X L, Zhang Q J, Tang X F 2024 Acta Phys. Sin. 73 097101 (in Chinese) [李睿英, 罗婷婷, 李貌, 陈硕, 鄢永高, 吴劲松, 苏贤礼, 张清杰, 唐新峰 2024 物理学报 73 097101]
- [11] Fu K, Yu J, Wang B, Nie X L, Zhu W T, Wei P, Zhao W Y, Zhang Q J 2024 J. Mater. Sci. -Mater. Electron. 35 319
- [12] Zhang W W, Liu X, Tian Z G, Zhang Y J, Li X J, Song H Z 2023 J. Electron. Mater. 52 6682
- [13] Huang W J, Tan X J, Cai J F, Zhuang S, Zhou C D, Wu J H, Liu G Q, Liang B, Jiang J 2023 Mater. Today Phys. 32 101022
- [14] Ivanov O, Yaprintsev M, Yaprintseva E, Nickulicheva T, Vasil'ev A 2024 Phys. Scr. 99 025913
- [15] Zhan R Y, Lyu J N, Yang D W, Liu Y T, Hua S H, Xu Z M, Wang C, Peng X, Yan Y G, Tang X F 2022 Mater. Today Phys. 24 100670
- [16] Paul S, Pal U, Pradhan S K 2022 Mater. Chem. Phys. 279 125736
- [17] Ma S F, Zeng L J, Du D M, Cao M, Lin M, Hua Q X, Luo Q, Tang P, Guan J Z, Yu J 2024 J. Power Sources 618 236191
- [18] Lu Z Q, Liu K K, Li Q, Hu Q, Feng L P, Zhang Q J, Wu J S, Su X L, Tang X F 2023 J. Inorg. Mater. 38 1331 (in Chinese) [鲁志强, 刘可可, 李强, 胡芹, 冯丽萍, 张清杰, 吴劲松, 苏贤礼, 唐新峰 2023 无机材料学报 38 1331]
- [19] Wang X L, Shang H J, Gu H W, Chen Y T, Zhang Z H, Zou Q, Zhang L, Feng C P, Li G C, Ding F Z 2024 ACS Appl. Mater. Interfaces 16 11147
- [20] He Q L, Yang D L, Zhang W W, Song H Z 2024 Mod. Phys. Lett. B 38 2450224
- [21] Guo Y T, Du J Y, Hu M H, Wei B, Su T C, Zhou A G 2023 J. Mater. Sci. -Mater. Electron. 34 685
- [22] Park G M, Lee S, Kang J Y, Baek S H, Kim H, Kim J S, Kim S K 2023 J. Adv. Ceram. 12 2360
- [23] Liu H Y, Zheng P L, Cai J M, Zhu B, Xu W B, Zheng Y 2023 ACS Appl. Energy Mater. 7 11269
- [24] Zhu B, Luo Y, Wu H Y, Sun D, Liu L, Shu S C, Luo Z Z, Zhang Q, Suwardi A, Zheng Y 2023 J. Mater. Chem. A 11 8912
- [25] Joo S J, Son J H, Jang J, Min B K, Kim B S, Hong J, Lee D K, Kim H 2024 Korean J. Met. Mater. 62 796
- [26] Zhou J, Feng J H, Li H, Liu D, Qiu G J, Qiu F, Li J, Luo Z Z, Zou Z G, Sun R, Liu R H 2023 *Small* 19 2300654
- [27] Lu T B, Wang B Y, Li G D, Yang J W, Zhang X F, Chen N, Liu T H, Yang R G, Niu P J, Kan Z X, Zhu H T, Zhao H Z 2023 Mater. Today Phys. 32 101035
- [28] Li S K, Zha W G, Cheng Y J, Chen L, Xu M X, Guo K, Pan F 2023 ACS Appl. Mater. Interfaces 15 1167
- [29] Li Q, Chen S, Liu K K, Lu Z Q, Hu Q, Feng L P, Zhang Q J, Wu J S, Su X L, Tang X F 2023 Acta Phys. Sin 72 097101 (in Chinese) [李强, 陈硕, 刘可可, 鲁志强, 胡芹, 冯丽萍, 张清 杰, 吴劲松, 苏贤礼, 唐新峰 2023 物理学报 72 097101]
- [30] Jiang Z S, Ming H W, Qin X Y, Feng D, Zhang J, Song C J, Li D, Xin H X, Li J C, He J Q 2020 ACS Appl. Mater. Interfaces 12 46181
- [31] Qiu J H, Yan Y G, Luo T T, Tang K C, Yao L, Zhang J, Zhang M, Su X L, Tan G J, Xie H Y, Kanatzidis M G, Uher C, Tang X F 2019 *Energy Environ. Sci.* 12 3106

Preparation of vertical corner extrusion and thermoelectric properties of p-type Bi₂Te₃ based materials^{*}

 $\begin{array}{cccc} {\rm GAO~Shunqi}^{1)2)} & {\rm LI~Junjie}^{1)2)\dagger} & {\rm CHEN~Shuo}^{1)2)} & {\rm YAN~Yonggao}^{1)2)} \\ & {\rm SU~Xianli}^{1)2)\ddagger} & {\rm ZHANG~Qingjie}^{2)} & {\rm TANG~Xinfeng}^{1)2)} \end{array}$

1) (Longzhong Laboratory in Hubei Province, Xiangyang Demonstration Zone of Wuhan University of Technology, Xiangyang 441000, China)

2) (National Key Laboratory of New Materials Composite Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(Received 8 February 2025; revised manuscript received 8 April 2025)

Abstract

The preparation technology of powder metallurgy is an important way to prepare Bi_2Te_3 -based bulk materials with excellent mechanical properties and thermoelectric properties. However, the loss of sample orientation during the preparation of powder metallurgy results in low thermoelectric properties of the materials. The development of high-performance Bi₂Te₃-based thermoelectric materials with strong plate texture and fine grains is the focus of research on high-performance Bi₂Te₃-based thermoelectric materials. In this paper, a series of p-type Bi₂Te₃-based materials is prepared by vertical corner extrusion preparation technology. The influences of extrusion temperature on the microstructure and texture characteristics of the material and its influence on the thermoelectric properties of the material are systematically studied. In the vertical corner extrusion process, grains preferentially grow along the minimum resistance direction perpendicular to the pressure, that is, along the extrusion direction, thereby further enhancing the (00l) texture of the original hotpressed sample; in the direction parallel to the pressure, due to friction with the inner wall of the die in the extrusion process, this frictional resistance will promote the inversion of the grains, so that the grains are arranged in a directional manner to reduce the frictional resistance, thus forming the (110) texture, which is not present in the original hot-pressed sample, in the extruded sample, and finally completing the transition from the hot-pressed sample to the plate texture of the extruded sample. When the extrusion temperature is low, the atomic diffusion rate is low, which limits the dynamic recrystallization of the grain, the grain growth process, and the grain deflection speed. With the increase of the extrusion temperature, these processes can be carried out rapidly, thus forming a more obvious plate texture characteristic. The 773 K extruded sample achieves high orientation factors of $F_{(00l)} = 0.51$ and $F_{(110)} = 0.30$ in the directions perpendicular to the pressure and parallel to the pressure, respectively, and the carrier mobility is as high as $345.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at room temperature, which is comparable to the carrier mobility of the zone melt sample, showing excellent electrical transport performance. The power factor reaches 4.43 mW·m⁻¹·K⁻² at room temperature. At the same time, the sum of lattice thermal conductivity and bipolar thermal conductivity of the 773 K extruded sample decreases to a minimum value of 0.78 W·m⁻¹·K⁻¹ at 323 K. Finally, the 773 K extruded sample obtains a maximum ZT value of 1.13 at 323 K, which is nearly 70% higher than that of the hot-pressed sample. This research provides a new way for preparing high-performance strong plate textures and fine-grained Bi₂Te₃-based thermoelectric materials, and lays an important foundation for fabricating micro thermoelectric devices.

Keywords: vertical corner extrusion preparation technology, extrusion temperature, microstructure, thermoelectric properties

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.74.20250152

CSTR: 32037.14.aps.74.20250152

^{*} Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFF0505900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. W2412066).

[†] Corresponding author. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: suxianli@whut.edu.cn





Institute of Physics, CAS

p型Bi2Te3基材料的垂直转角挤压制备与热电性能

部顺奇 李珺杰 陈硕 鄢永高 苏贤礼 张清杰 唐新峰

Preparation of vertical corner extrusion and thermoelectric properties of p-type Bi₂Te₃ based materials

GAO Shunqi LI Junjie CHEN Shuo YAN Yonggao SU Xianli ZHANG Qingjie TANG Xinfeng 引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 74, 117101 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250152 CSTR: 32037.14.aps.74.20250152 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.74.20250152

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

n型Bi₂Te₂基化合物的类施主效应和热电性能

Donor-like effect and thermoelectric properties in n-type Bi₂Te₃-based compounds

物理学报. 2023, 72(9): 097101 https://doi.org/10.7498/aps.72.20230231

Mn₃As₂掺杂Cd₃As₂纳米结构的制备及热电性能

Preparation and thermoelectric properties of Mn_3As_2 -doped Cd_3As_2 nanostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187201 https://doi.org/10.7498/aps.71.20220584

n型 Bi_{2x} Sb_xTe_{3v}Se_v基化合物的缺陷结构调控与电热输运性能

Defect structure regulation and thermoelectric transfer performance in n-type Bi_{2x} $\text{Sb}_x \text{Te}_{3v} \text{Se}_v$ -based compounds

物理学报. 2024, 73(9): 097101 https://doi.org/10.7498/aps.73.20240098

Sc掺杂Ti_{1v}NiSb半哈斯勒合金的制备与热电性能

Preparation and thermoelectric properties of Sc-doped Ti1xNiSb half-Heusler alloys

物理学报. 2023, 72(8): 087201 https://doi.org/10.7498/aps.72.20230035

p型Bi_xSb_{2x}Te_{3v}Se_v基材料低温热电性能

Low-temperature thermoelectric properties of p-type $Bi_xSb_{2x}Te_{3y}Se_y$ -based materials 物理学报. 2025, 74(10): 107103 https://doi.org/10.7498/aps.74.20250150

高性能Bi2Te3xSex热电薄膜的可控生长

Structural control for high performance $Bi_2Te_{3x}Se_x$ thermoelectric thin films 物理学报. 2021, 70(20): 207303 https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090