研究论文 DOI: 10.15541/jim20240190

热变形协同优化 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 材料电热输运

田 震[1], 蒋全伟[1], 李建波[1], 于砺锋[1], 康慧君[1,2], 王同敏[1,2]

(1. 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; 2. 大连理工大学宁波研究院, 宁波 315000)

摘 要: 作为一种能够同时制备具有相同化学成分的 n 型与 p 型热电材料, $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 材料在开发设计性能优良的热电器件方面具有极大的应用潜力。但其电导率较低, 热电性能较差, 阻碍了进一步推广应用。因此, 在保持较低热导率的前提下, 提升 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 的电输运性能, 对改善其热电性能具有重要意义。本研究结合封管熔炼和真空热压烧结, 对 n 型 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 进行多次重复热变形。研究发现, 热变形使样品产生大量具有择优排列方向和较大表面积的纳米层片, 使其不但可以保持较高载流子浓度, 而且具有高的载流子迁移率, 从而有效提高了 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 的电导率。与此同时, 热变形还可以在样品中引入多尺度缺陷, 有效散射全尺度声子, 极大地降低了 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 的热导率。因此, 热变形实现了样品电输运和热输运之间的解耦, 同时改善了电性能和热性能。在 500 K 时, $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 的热电优值由未变形样品的 0.21 提高至 0.50, 提升了约 138%, 热电性能得到显著改善。本工作为制备具有较高转换效率和均匀结构的 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 热电器件提供了基础。

关 键 词: n 型 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$; 热电材料; 热变形; 协同优化

中图分类号: TN377 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-324X(2024)12-1316-09

Simultaneous Optimization of Electrical and Thermal Transport Properties of $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ Thermoelectrics by Hot Deformation

TIAN Zhen[1], JIANG Quanwei[1], LI Jianbo[1], YU Lifeng[1], KANG Huijun[1,2], WANG Tongmin[1,2]

(1. Liaoning Provincial Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315000, China)

Abstract: As a typical multi-layered compound thermoelectric (TE) material, $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$, can be utilized to fabricate p-n junctions with the same chemical composition. It has great potential in the development and design of high-performance TE devices due to its ability to avoid lattice mismatch incompatibility and harmful band misalignment. However, the TE performance of n-type $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ is limited due to poor electrical transport properties, which hinders its further application in TE devices. Therefore, it is of great significance to improve the TE performance by enhancing the electrical transport properties while maintaining low thermal conductivity. In this

收稿日期: 2024-04-12; **收到修改稿日期:** 2024-06-06; **网络出版日期:** 2024-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(52271025, 51927801, U22A20174); 辽宁省科技计划联合计划(2023JH2/101700295); 大连市科技创新基金(2023JJ12GX021)

National Natural Science Foundation of China (52271025, 51927801, U22A20174); Science and Technology Planning Project of Liaoning Province (2023JH2/101700295); Innovation Foundation of Science and Technology of Dalian (2023JJ12GX021)

作者简介: 田 震(1994–), 男, 博士研究生. E-mail: drtianzhen@mail.dlut.eud.cn

TIAN Zhen (1994–), male, PhD candidate. E-mail: drtianzhen@mail.dlut.eud.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

work, a series of n-type $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ hot deformation samples were prepared by solid-state reaction combined with hot pressed sintering. It is found that the preferred orientation and nanoscale lamellar structures with large surface areas form in hot-deformed samples. The donor-like effect elevates the carrier concentration, while these lamellar structures facilitate higher carrier mobility by providing expressways for carriers, giving rise to the enhanced electrical conductivity. Additionally, various and abundant multiscale defects are introduced into samples, evoking strong phonon scattering with different frequencies and thus lowering the thermal conductivity. The electrical and thermal transport properties have been synergistically optimized by hot deformation, realizing the improvement of TE properties for n-type $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$. As a result, a peak thermoelectric figure of merit (ZT) of 0.50 at 500 K is achieved for the hot-deformed sample, which increased ~138% compared to the undeformed sample (0.21). This work establishes a foundation for further advancement of the preparation for $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ TE devices with high conversion efficiency and homogeneous structure.

Key words: n-type $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$; thermoelectric material; hot deformation; simultaneous optimization

热电转换效应、热电材料以及应用技术的研究具有悠久的历史。热电材料可实现热能与电能之间的相互转换, 且由 p-n 结构成的热电器件在进行固态发电或制冷时具有无噪声、无振动、无污染等优点, 可极大地提高能源利用率并减少环境污染[1-4], 是应对日益增长的能源消耗需求和实现碳中和目标的理想途经之一。热电材料的性能优劣主要通过无量纲热电优值 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 来衡量, 其中 S、σ、κ 和 T 分别为 Seebeck 系数、电导率、热导率和热力学温度, $S^2\sigma$ 也被称为功率因子 PF[5-8]。热导率通常包含晶格热导率 κ_L 和电子热导率 κ_{ele}。受载流子浓度 n 的影响, S、σ、κ_{ele} 三者间存在强烈的耦合关系, 单独优化其中一个参数往往会使其他参数产生非协同性的变化, 因此材料的 ZT 难以持续提高[9-10]。目前, 主要采取两种有效的策略以获得性能优良的热电材料。其一, 通过调整共振能级与能带简并, 修正能带结构, 从而提高 PF[11-12]。其二, 通过引入异质结构、声子工程等显著抑制材料的 κ_L[13-14]。

根据热电材料输运载流子的差异, 可将其分为 n 型和 p 型热电材料。热电器件通常是由具有不同化学成分的 n 型和 p 型热电偶臂构成的 π 形元件以热并联、电串联的方式组装而成。目前, 虽然已发现很多热电性能优异的热电材料[15-21], 但由于 n 型和 p 型热电材料在结构和化学成分上的差异, 高性能、均匀结构的热电器件仍然鲜有报道。因此, 制备具有相同成分和良好匹配度的 n 型和 p 型热电材料十分必要。

基于 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 特殊的层状结构, 通过点缺陷工程成功获得了具有相同化学成分的 p 型和 n 型热电材料[22]。但其热电性能不佳, 在 300 K 下的 ZT 仅为 0.22, 在 475 K 获得的 ZT 峰值为 0.45, 在 300~525 K 范围内的平均 ZT 仅为 0.38。这极大地限制了其在热电器件方面的实际应用。因此, 本研究通过引入热变形工艺, 协同优化 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 热电材料的热电输运性能, 并对其优化机理进行了系统探究。

1　实验方法

1.1　材料制备与合成

按照 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 的化学计量比, 分别称取高纯 Bi、Sb、Se 和 Te(99.999%, 阿拉丁)金属单质颗粒置于外径为 20 mm 的石英管内, 充分振荡使其混合均匀后, 在真空度为 5.0×10^{-3} Pa 的条件下, 使用氢气火焰枪进行封管。将密封后的石英管直立放入马弗炉内, 以 6 K/min 的速率缓慢加热至 973 K, 保温 6 h 后进行合金化烧结并随炉冷却获得铸锭。利用玛瑙研钵破碎、研磨后, 得到合金化粉体。将所得的均匀粉体装入 ϕ15 mm 的石墨模具中进行真空热压烧结, 在 80 MPa 轴向压力、653 K 下保温 30 min 后得到块体材料, 命名为 HD0。将 HD0 样品装入 ϕ20 mm 的石墨模具中, 在 80 MPa 轴向压力、693 K 下保温 30 min 后进行热变形, 得到块体材料 HD1。将 HD1 样品使用电火花切割为 ϕ15 mm 的圆柱, 并再次装入 ϕ20 mm 的石墨模具中, 采用相同工艺对切割后的 HD1 圆柱样品进行二次热变形, 得到块体材料 HD2。制备工艺流程见图 1。最后利用金刚石线切割机分别切割 HD0、HD1 和 HD2 样品, 用于结构表征与性能测试。

1.2　材料表征与性能测试

采用粉末 X 射线衍射仪(XRD, Empyrean, PANalytical, 荷兰, Cu Kα)分析粉体和块体样品的物相组成与结构。采用 Schulz 背散射方法, 利用粉

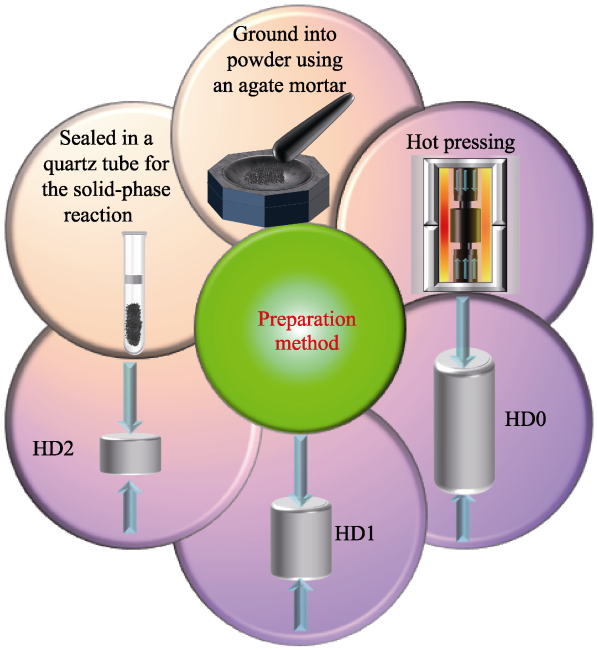

图 1 HD0、HD1 和 HD2 样品的制备工艺流程图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation method of HD0, HD1 and HD2 samples

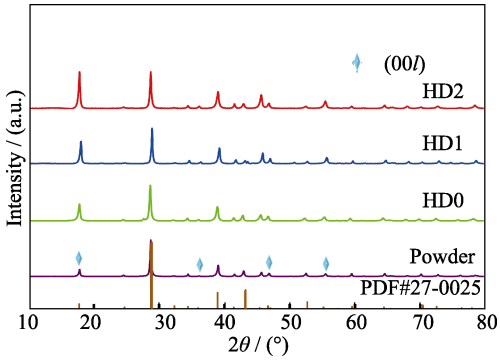

图 2 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 粉体、未变形块体和变形块体样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ powder, bulk samples before and after hot deformation

末 X 射线衍射仪(D8 Advance, Bruker, 德国, Cu Kα)表征块体样品的织构。利用场发射扫描电子显微镜(SEM, T800-SHL, JEOL, 日本), 在二次电子模式下分析样品的断口微观组织形貌。采用电性能综合测试系统(LSR-3, Linseis, 德国)测试不同样品在 323~550 K 温度范围内的电阻率和 Seebeck 系数。采用激光导热仪(LFA457, Netzsch, 德国)测试样品的热扩散系数 D, 并通过公式 $\kappa=C_p\times D\times\rho$ 分别计算样品的热导率。其中, 采用差示扫描量热仪(DSC404 F3, Netzsch, 德国)测试样品的比热容 C_p; 通过阿基米德排水法测试样品的密度 ρ。采用霍尔效应测量系统(8400, Lake Shore, 美国), 在 323 K 下测量样品的霍尔系数, 计算样品的载流子浓度 n 和迁移率 μ。

2 结果与讨论

2.1 物相组成与微结构

图 2 是 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 粉体及 HD0、HD1 和 HD2 块体样品的 XRD 图谱。与粉末样品相比, HD0、HD1 和 HD2 块体样品随着变形次数增加, (00l)晶面的衍射峰强度明显增强, 表明热变形后晶粒发生了择优取向。这主要是因为热变形引起了晶粒的旋转和择优排列, 所以样品产生了具有一定取向的织构组织[23-24]。这些织构的形成会明显影响材料的电性能和热性能。

为了进一步证实热变形会导致样品产生定向织构, 对 HD0 和 HD2 样品的(006), (015), (1010)和(0018)四个晶面进行了极图测试。为精确表征样品的织构分布和强弱, 经计算得到其相应的反极图(IPF)和取向分布函数(ODF), 结果如图 3 所示。与 HD0 样品相比, HD2 样品中的晶粒在(00l)晶面的择优取向明显增强。IPF 结果同样表明, HD2 样品中的晶粒在(001)晶面上的分布更为集中, 进一步证实了样品经热变形后, 沿(00l)晶面会产生大量的定向织构。ODF 图表明, HD2 样品中定向织构的强度要远高于 HD0 样品。在欧拉角 Φ_2=0°~90°范围内, 织构强度呈现先降低后增加的趋势。定向织构的形成及增强表明, 较高的热压温度和较大的塑性变形可以有效促进晶粒重排和择优取向生长。这与图 2 中样品的 XRD 结果一致。

图 4 为 HD0、HD1 和 HD2 样品的断口 SEM 照片与 3D 重构图。样品的断口未经抛光处理, 表面不平整(图 4(a, c, e))。在图 4(b, d, f)3D 重构图中, 颜色越深, 对应的断口部分位置越高。经热变形后, 样品的晶粒尺寸与排列方向发生了显著的变化。如图 4(a, b)所示, HD0 样品的晶粒大多随机分布, 不存在晶粒择优取向。随着热变形次数增加, 样品断口对应的 3D 重构图中出现高低起伏的“峰”, 并趋于在一定方向上进行排列, 产生了择优取向分布; 并且“峰”的形状逐渐由分散排列的柱状变为连续扁平的层状。这表明样品中逐渐产生具有层状结构和明显条纹的板状晶粒。热变形过程中存在侧向流动, 板状晶粒主要沿垂直于变形压力的方向排列生长, 导致晶粒沿 ab 面择优生长[25]。这一结果与上文 XRD 和 IPF 结果相一致。此外, 热变形过程中的剪切力使构成板状晶粒的纳米层片变得更薄。一方面这些纳米层片形成的界面对声子有强烈的散射作用, 可以

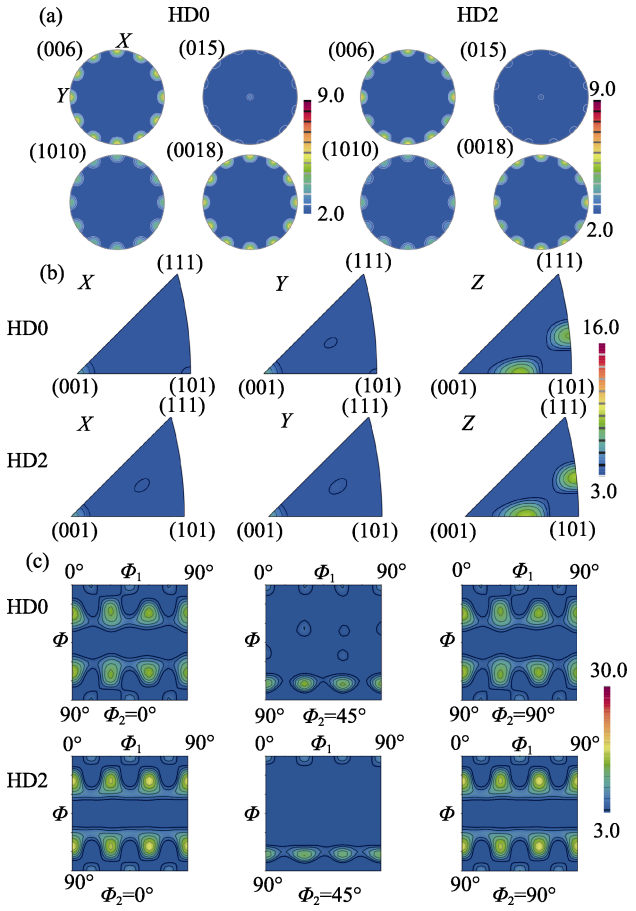

图 3　HD0 和 HD2 块体样品的织构测试图

Fig. 3　Texture patterns of HD0 and HD2 bulk samples

(a) Pole figures along (006), (015), (1010), and (0018) directions; (b) Inverse pole figures (IPFs) and (c) orientation distribution function (ODF) patterns of HD0 and HD2 samples

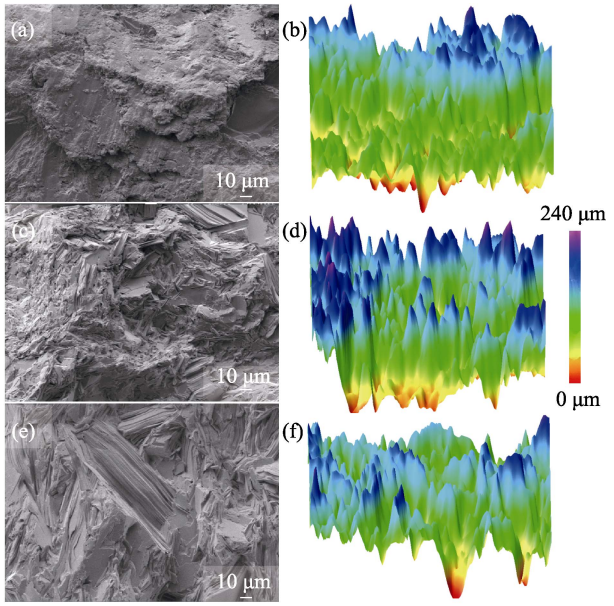

图 4　HD0、HD1 和 HD2 样品的(a, c, e)断口 SEM 照片及(b, d, f)对应的 3D 重构图

Fig. 4　(a, c, e) SEM images of the fractured surface, and (b, d, f) the corresponding reconstructed 3D morphologies of HD0, HD1 and HD2 bulk samples

(a, b) HD0; (c, d) HD1; (e, f) HD2

有效降低热变形样品的热导率。同时，择优排列方向和较大表面积的纳米层片可以为电子迁移提供额外的“高速通路”，进而极大地提升电输运性能[26]。因此，热变形有望大幅改善 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 材料的热电性能。

2.2　电输运性质

图 5(a)为 HD0、HD1 和 HD2 样品的 Seebeck 系数随温度的变化曲线。如图所示，所有样品的 Seebeck 系数在 323~550 K 测试范围内均为负值，表明样品为 n 型半导体[27-28]，且 Seebeck 系数随温度升高呈现出先增大后减小的趋势，在 500 K 左右达到最大值。这是因为样品在高温下存在电子激发，出现电子和空穴混合导电行为，产生双极扩散效应[29-34]。经热变形后，样品的 Seebeck 系数在整个测试范围内明显提高。热变形使样品产生了大量具有择优排列方向和较大表面积的纳米层片，同时也引入了大量晶界[35-37]，并产生界面电阻与 Kapitza 接触热阻[38-41]。在这两种“阻力”的作用下，晶界区的 Seebeck 系数大幅升高[38]，从而提高了变形样品整体的 Seebeck 系数[42]。323 K 时样品的 Seebeck 系数由 $-106\ \mu V\cdot K^{-1}$ (HD0)提升至$-132\ \mu V\cdot K^{-1}$ (HD1)，提升了约 24.5%；峰值 Seebeck 系数由$-137\ \mu V\cdot K^{-1}$ (HD0)提升至$-156\ \mu V\cdot K^{-1}$ (HD1)，提升了约 13.9%。

图 5(b)为 HD0、HD1 和 HD2 样品的电导率随温度的变化曲线。所有样品的电导率随温度升高呈现降低趋势，尤其是热变形样品表现更为突出，表明其具有类金属特性的导电行为[32-33]。在高温下，电导率下降的趋势逐步减缓，在 HD0 样品中甚至出现轻微的上升趋势，这是高温下存在电子和空穴混合导电行为所致[31,33,43]，且与 Seebeck 系数发生双极扩散效应的温度范围基本一致。经热变形后，在整个测试范围内样品的电导率均显著升高。在 323 K，电导率由 $2.35\times10^4\ S\cdot m^{-1}$ (HD0)提升至 $4.43\times10^4\ S\cdot m^{-1}$ (HD2)，提升了约 88.5%。

为进一步揭示热变形对样品电输运机制的影响，在 323 K 对 HD0、HD1 和 HD2 样品进行了霍尔系数测试。如图 5(c)所示，样品的载流子浓度和迁移率均随着热变形次数增加而增大。这是因为在热变形过程中存在两种类型的滑移方式，即基面滑移和非基面滑移[44]。在非基面滑移方式下，样品可以按照 3∶2 的比例产生阴阳离子空位对。阴离子空位会在样品中产生类施主效应，并释放电子。而通过基面滑移会产生阴离子空位，同时电离出电子。在这两种类型滑移共同作用下，样品的载流子浓度显著增大[45]。在产生晶面滑移的同时，热变形使样品的晶粒转变为具有择优生长方向的纳米层片

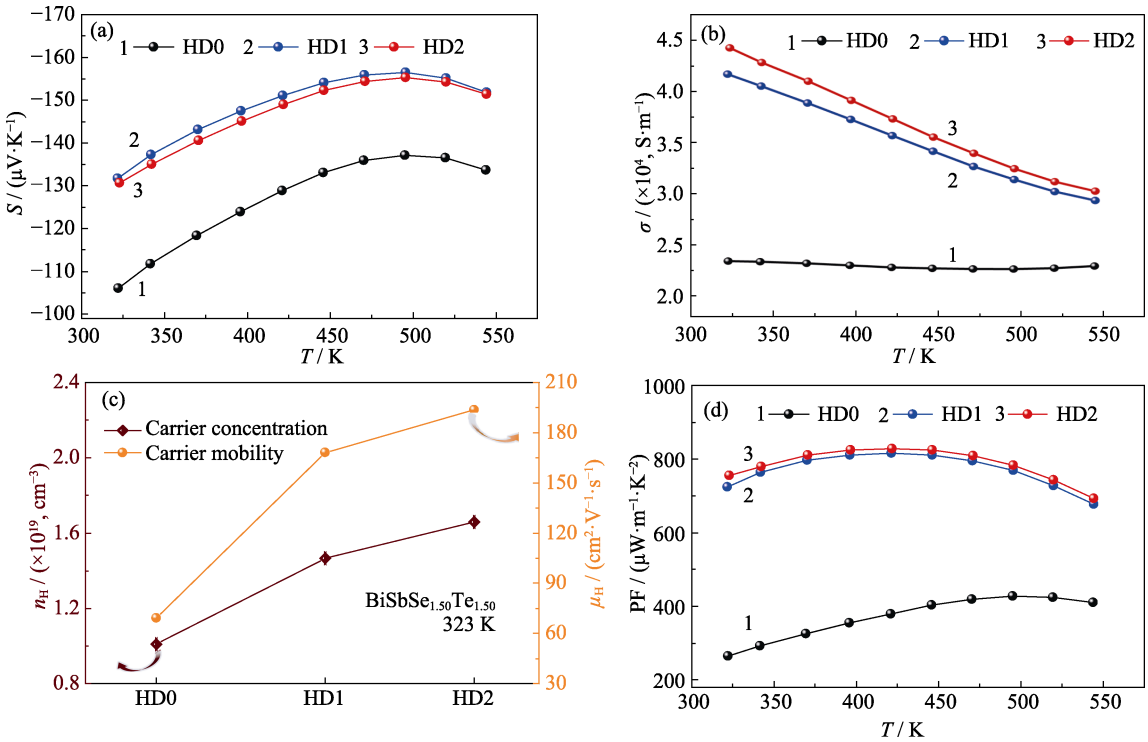

图 5 HD0、HD1 和 HD2 块体样品的电输运性能

Fig. 5 Electrical transport properties of HD0, HD1 and HD2 bulk samples

(a) Seebeck coefficient S; (b) Electrical conductivity σ; (c) Carrier concentration n_H and carrier mobility μ_H at 323 K; (d) Power factor PF

(图 4), 并形成定向织构。这种纳米层片具有较大的表面积, 且择优排列方向与电子输运方向一致, 为载流子迁移提供了新的通路[26]。因此, 热变形样品在保持载流子浓度提升的情况下, 迁移率仍可以随着热变形次数的增加而增大。但随着变形次数增加, 迁移率增大的速率逐渐降低。这是由于在高的载流子浓度下, 载流子之间的库仑散射作用增强, 对载流子迁移产生了不利的影响。

利用测得的电导率和 Seebeck 系数, 通过公式 $PF=S^2\sigma$ 分别计算 HD0、HD1 和 HD2 样品的功率因子 PF, 并绘制其随温度的变化曲线, 结果如图 5(d)所示。在 323~550 K 范围内, 所有样品的 PF 均随温度升高呈现先升高后降低的趋势, 在 420 K 左右达到最大值 828.85 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$ (HD2), 比 HD0 样品(379.50 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$)提升了 118.4%。在 323 K, 样品的 PF 由 264.25 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$ (HD0)提升至 756.25 $\mu W\cdot m^{-1}\cdot K^{-2}$ (HD2), 提升了 186.2%。总之, 经热变形后, 样品的 Seebeck 系数和电导率同时提高, 从而使热变形样品的 PF 在整个测试温度范围内得到了大幅提升。

基于单抛物带模型[46], 通过 323 K 时 HD0、HD1 和 HD2 样品的 Seebeck 系数绝对值($|S|$)和载流子浓度(n_H), 可分别计算 Pisarenko 曲线对应的态密度有效质量(m^*)与简约费米能级(η), 揭示热变形对样品电子能带结构产生的影响, 结果如图 6(a, b)所示。通过拟合三个样品, 所得 Pisarenko 曲线对应的 m^*为 $0.34m_e$(m_e 表示电子的有效质量), 态密度平均有效质量为 $0.37m_e$。随着变形次数增加, 样品的 m^*逐渐增大。大的 m^*意味着较高的 Seebeck 系数[47]。在保证对电导率影响较小的前提下, 提升 Seebeck 系数可以有效改善样品的 PF。此外, 随着变形次数增加, n_H 增大的同时伴随着 η 逐渐减小, 表明样品的费米能级逐渐向导带深入[24]。

为进一步探究 HD0、HD1 和 HD2 样品的本征电输运性质, 利用测得的电导率和 Seebeck 系数, 根据公式(1)计算得到载流子的加权迁移率(μ_w)[48]:

$$\mu_w=\frac{3h^3\sigma}{8\pi e\left(2m_e k_B T\right)^{3/2}}\left\{\frac{\exp\left(\frac{|S|}{k_B/e}-2\right)}{1+\exp\left[-5\left(\frac{|S|}{k_B/e}-1\right)\right]}+\frac{\frac{3|S|}{\pi^2 k_B/e}}{1+\exp\left[5\left(\frac{|S|}{k_B/e}-1\right)\right]}\right\} \tag{1}$$

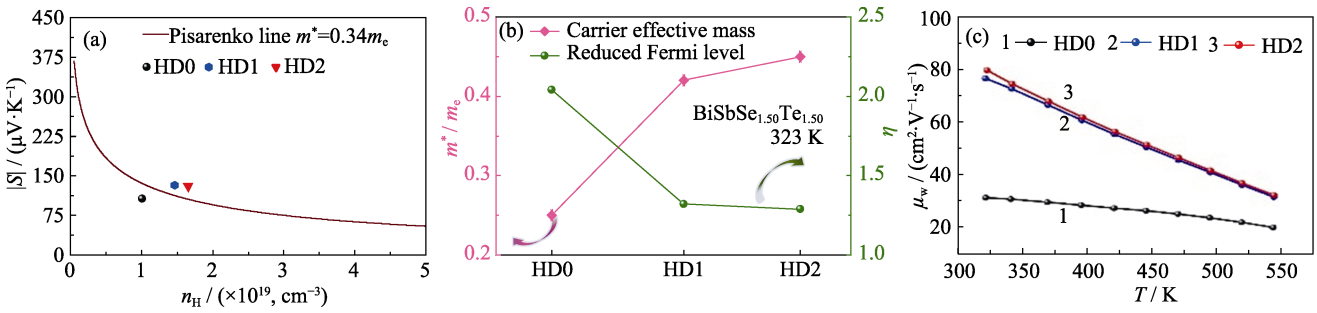

图 6　HD0、HD1 和 HD2 块体样品的本征电输运性质

Fig. 6　Intrinsic electrical transport properties of HD0, HD1 and HD2 bulk samples

(a) n_H-dependent $|S|$; (b) Carrier effective mass m^* and reduced Fermi level η;

(c) Temperature-dependent weighted carrier mobility μ_w

其中, h、e、k_B 和 $|S|$ 分别为普朗克常数(6.626×10^{-34} J·s)、电子所带电荷量(1.602×10^{-19} C)、玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23} J·K^{-1})和 Seebeck 系数绝对值。

由图 6(c)可以看出, HD0、HD1 和 HD2 样品的 μ_w 随温度升高逐渐降低, 并且经热变形后, 在整个温度范围内样品的 μ_w 显著增大, 表明热变形对样品的电输运性能具有积极作用。

2.3　热输运性质

图 7(a)为 HD0、HD1 和 HD2 样品的总热导率(κ_{total})随温度的变化曲线。所有样品的 κ_{total} 随温度升高呈现先降低后升高的趋势, 这是在较高测试温度范围内存在双极扩散所引起的。HD2 样品的 κ_{total} 在整个测试温度范围内大幅降低。在 323 K, HD2 样品的 κ_{total} 低至 0.82 W·m^{-1}·K^{-1}, 比 HD0 样品(0.96 W·m^{-1}·K^{-1})降低了约 14.6%。在 420 K, 样品的 κ_{total} 由 0.94 W·m^{-1}·K^{-1}(HD0)降低至 0.76 W·m^{-1}·K^{-1} (HD2), 降低了约 19.1%。

为进一步阐明样品 κ_{total} 降低的原因, 根据 Wiedemann-Franz 定律($\kappa_{ele}=L\sigma T$, L 为洛伦兹常数, 通过单抛物带模型计算所得), 计算了 HD0、HD1 和 HD2 样品的 κ_{ele}, 其随温度的变化曲线如图 7(b)所示。所有样品的 κ_{ele} 随着测试温度升高而增大。并且热变形样品的 κ_{ele} 在整个测试温度范围内均高于 HD0 样品。这是变形后样品的电导率大幅提升所导致的。考虑到双极扩散会额外贡献热导率(κ_b), 通过公式 $\kappa_L+\kappa_b=\kappa_{total}-\kappa_{ele}$ 计算得到了 κ_L 与 κ_b 之和随温度的变化曲线, 如图 7(c)所示。所有样品的 κ_L 与 κ_b 之和随温度变化的趋势与总热导率相同, 均呈现先降低后升高的趋势。热变形样品的 κ_L 与 κ_b 之和大幅降低。在 323 K, HD2 样品的 κ_L 与 κ_b 之和为 0.56 W·m^{-1}·K^{-1}, 比 HD0 样品(0.82 W·m^{-1}·K^{-1})降低了约 31.7%。在 420 K, 由 0.77 W·m^{-1}·K^{-1}(HD0)降低至 0.48 W·m^{-1}·K^{-1} (HD2), 降低了约 37.7%。热变形样品的 κ_L 与 κ_b 之和降低可归纳为以下原因: 1) 热变形可以使样品中产生纳米层薄片, 引入大量的晶界, 从而有效散射低频声子; 2) 变形过程导致样品中产生更多的晶格畸变和位错, 这些畸变和位错可以有效散射中频声子; 3) 热变形使样品中更容易出现基面滑移和非基面滑移, 从而产生大量阴离子和阳离子空位, 这些原子尺度的点缺陷可以有效散射高频声子。因此, 以上因素共同作用, 可以有效散射全尺度范围的声子, 从而大幅降低 κ_L 与 κ_b。

为了进一步评价热变形对样品热电性能的优化, 计算了载流子的加权迁移率与晶格热导率和双极扩散热导率的比值($\mu_w/(\kappa_L+\kappa_b)$)随温度的变化, 结果如图 7(d)所示。可以看出, HD0、HD1 和 HD2 样品的 $\mu_w/(\kappa_L+\kappa_b)$随温度升高逐渐减小, 并且经热变形后, 其值在整个温度范围内大幅增加。这表明热变形可以协同优化样品的电输运和热输运性能, 这有利于进一步改善样品的热电性能。

2.4　热电优值

无量纲品质因子(B)可以客观评估热电材料的电输运性能, 是描述热电材料电输运性能是否得到优化的一个重要指标。其数值越大, 材料的 ZT 通常越高[49-50]。由图 8(a)可以看出, 在 323~550 K 范围内, 所有样品的 B 均随温度升高呈现先升高后降低的趋势。经热变形后，在整个温度范围内，样品的 B 均得到了极大提升，表明材料的电输运性能在整个温度范围内得到改善。

通过样品的电性能与热性能可以计算出 HD0、HD1 和 HD2 样品的 ZT 随温度的变化, 如图 8(b)所示。在 323~550 K 范围内, 所有样品的 ZT 随温度升高呈现出先升高后降低的趋势。经热变形后, 样

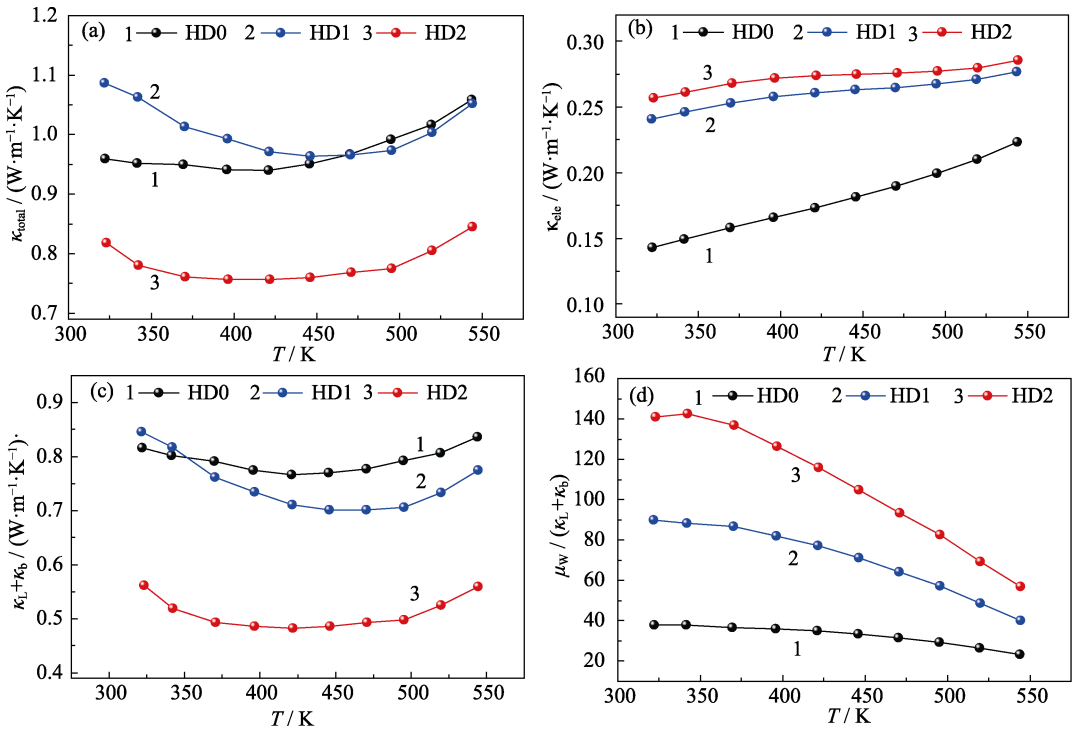

图 7 HD0、HD1 和 HD2 块体样品的热输运性能

Fig. 7 Thermal transport properties of HD0, HD1 and HD2 bulk samples

(a) Total thermal conductivity κ_{total}; (b) Electrical thermal conductivity κ_{ele}; (c) Sum of the lattice thermal conductivity and bipolar thermal conductivity $\kappa_L+\kappa_b$; (d) Ratio $\mu_w/(\kappa_L+\kappa_b)$ as a function of temperature

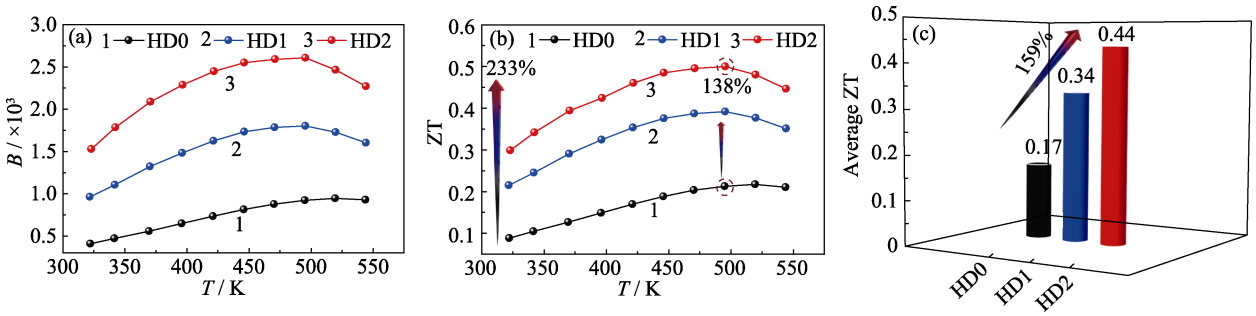

图 8 HD0、HD1 和 HD2 块体样品的热电优值

Fig. 8 ZT of HD0, HD1 and HD2 bulk samples

(a, b) Temperature-dependent (a) quality factor B and (b) ZT; (c) Average ZT in the temperature range of 323–550 K

品的 ZT 在整个温度范围内均得到了大幅提升。在 323 K, ZT 由 0.09(HD0)提升至 0.30(HD2), 提升了约 233%。在 500 K 出现 ZT 峰值, 为 0.50(HD2), 比 HD0 样品(0.21)提升了约 138%。样品 ZT 大幅提升得益于热变形对样品的电输运和热输运性能的协同优化作用。图 8(c)为 HD0、HD1 和 HD2 样品在 323~550 K 的平均热电优值。经过热变形处理后, 样品的平均热电优值同样得到大幅提升, 由 HD0 样品的 0.17 提升至 HD2 样品的 0.44, 提升了约 159%。热变形处理实现了样品热性能和电性能的解耦, 显著提升了热电性能, 这对材料的实际应用具有重要意义。

3 结论

本研究通过合金化封管熔炼结合真空热压烧结制备了 $BiSbSe_{1.50}Te_{1.50}$ 热电材料, 并通过引入热变形工艺有效调控了其热电性能。热变形使样品中产生大量具有择优排列方向和较大表面积的纳米层片, 使其在保持较高载流子浓度的条件下, 仍具有高的载流子迁移率。在 323 K, 电导率由 2.35×10^4 S·m^{-1}(HD0)提升至 4.43×10^4 S·m^{-1}(HD2), 提升了约 88.5%。热变形样品的功率因子在 420 K 左右达到最大值 828.85 μW·m^{-1}·K^{-2} (HD2), 比 HD0 样品

(379.50 $\mu W \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$)提升了约 118.4%。与此同时, 热变形还可以在样品中引入多尺度缺陷, 有效散射全尺度声子。在 420 K 左右, 样品的总热导率由 0.94 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (HD0)降低至 0.76 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$(HD2), 降低了约 19.1%。最终, 热变形可以协同优化样品的电输运和热输运性能, 显著提高样品的热电优值。在 500 K, 热电优值由 0.21(HD0)提高至 0.50(HD2), 提升了约 138%。该研究为有效提升层状热电材料的热电性能提供了新途径。

参考文献:

[1] TIAN Z, WANG J, XIN B Y, *et al*. Pencil painting like preparation for flexible thermoelectric material of high-performance p-type $Na_{1.4}Co_2O_4$ and novel n-type $Na_xCo_2O_4$. *Journal of Materiomics*, 2021, **7(5):** 1153.

[2] LI Z, XIAO C, XIE Y. Layered thermoelectric materials: structure, bonding, and performance mechanisms. *Applied Physics Reviews*, 2022, **9(1):** 011303.

[3] MAO J, CHEN G, REN Z F. Thermoelectric cooling materials. *Nature Materials*, 2020, **20(4):** 454.

[4] ZHAO Y L, CHENG H L, LI Y X, *et al*. Quasi-solid conductive gels with high thermoelectric properties and high mechanical stretchability consisting of a low cost and green deep eutectic solvent. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(8):** 4222.

[5] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321(5895):** 1457.

[6] WANG S N, WANG D Y, SU L Z, *et al*. Realizing synergistic optimization of thermoelectric properties in n-type $BiSbSe_3$ polycrystals *via* co-doping zirconium and halogen. *Materials Today Physics*, 2022, **22:** 100608.

[7] ZHANG T D, DENG S P, ZHAO X D, *et al*. Regulation of Ge vacancies through Sm doping resulting in superior thermoelectric performance in GeTe. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, **10(7):** 3698.

[8] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity. *Journal of Materiomics*, 2015, **1(2):** 92.

[9] HU L P, WU H J, ZHU T J, *et al*. Tuning multiscale microstructures to enhance thermoelectric performance of n-type bismuth-telluride-based solid solutions. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(17):** 1500411.

[10] HU L P, GAO H L, LIU H L, *et al*. Enhancement in thermoelectric performance of bismuth telluride based alloys by multi-scale microstructural effects. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(32):** 16484.

[11] XIE H H, YU C, ZHU T J, *et al*. Increased electrical conductivity in fine-grained (Zr,Hf)NiSn based thermoelectric materials with nanoscale precipitates. *Applied Physics Letters*, 2012, **100(25):** 254104.

[12] QIU P F, YANG J, HUANG X Y, *et al*. Effect of antisite defects on band structure and thermoelectric performance of ZrNiSn half-Heusler alloys. *Applied Physics Letters*, 2010, **96(15):** 152105.

[13] DASGUPTA T, STIEWE C, HASSDORF R, *et al*. Effect of vacancies on the thermoelectric properties of $Mg_2Si_{1-x}Sb_x$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.1$). *Physical Review B*, 2011, **83(23):** 235207.

[14] HU L P, ZHU T J, LIU H L, *et al*. Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24(33):** 5211.

[15] GAO H T, ZHAO K P, WULIJI H X G, *et al*. Adaptable sublattice stabilized high-entropy materials with superior thermoelectric performance. *Energy Environmental Science*, 2023, **16(12):** 6046.

[16] YU Y, HE D S, ZHANG S Y, *et al*. Simultaneous optimization of electrical and thermal transport properties of $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ thermoelectric alloy by twin boundary engineering. *Nano Energy*, 2017, **37:** 203.

[17] QIN B C, ZHANG Y, WANG D Y, *et al*. Ultrahigh average ZT realized in p-type SnSe crystalline thermoelectrics through producing extrinsic vacancies. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(12):** 5901.

[18] JIANG B B, YONG Y, CUI J, *et al*. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance. *Science*, 2021, **371(6531):** 830.

[19] POPURI S R, POLLET M, DECOURT R, *et al*. Large thermoelectric power factors and impact of texturing on the thermal conductivity in polycrystalline SnSe. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, **4(8):** 1685.

[20] FU C G, ZHU T J, LIU Y T, *et al*. Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit ZT > 1. *Energy Environmental Science*, 2015, **8(1):** 216.

[21] CHEN H, FAN W H, AN D C, *et al*. Improvement of thermoelectric performance of SnTe by energy band optimization and carrier regulation. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39(3):** 306.

[22] TIAN Z, JIANG Q W, LI J B, *et al*. Achieving n- and p-type thermoelectric materials with the identical chemical composition $BiSbTe_{1.5}Se_{1.5}$ by defect structure engineering. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **494:** 152954.

[23] SUI J H, LI J, HE J Q, *et al*. Texturation boosts the thermoelectric performance of BiCuSeO oxyselenides. *Energy Environmental Science*, 2013, **6(10):** 2916.

[24] HU L P, ZHU T J, WANG Y G, *et al*. Shifting up the optimum figure of merit of p-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction. *NPG Asia Materials*, 2014, **6(2):** 88.

[25] YAN X, POUDEL B, MA Y, *et al*. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$. *Nano Letters*, 2010, **10(9):** 3373.

[26] ZHANG L J, WANG J L, SUN Q, *et al*. Three-stage inter-orthorhombic evolution and high thermoelectric performance in Ag-doped nanolaminar SnSe polycrystals. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7(19):** 1700573.

[27] CHENG C, LI J B, TIAN Z, *et al*. Thermoelectric property of $In_2O_3/InNbO_4$ composites. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(7):** 724.

[28] LU X, HOU J, ZHANG Q, *et al*. Effect of Mg content on thermoelectric property of $Mg_{3(1+z)}Sb_2$ compounds. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(8):** 835.

[29] SHEN D Y, CHENG R H, WANG W W, *et al*. Enhanced thermoelectric performance of p-type $Bi_2Si_2Te_6$ enabled *via* synergistically optimizing carrier concentration and suppressing bipolar effect. *Materials Today Physics*, 2023 **37:** 101185.

[30] LUO Y B, MA Z, HAO S Q, *et al*. Thermoelectric performance of the 2D $Bi_2Si_2Te_6$ semiconductor. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144(3):** 1445.

[31] MADAR N, GIVON Y, MOGILYANSKY D, *et al*. High thermoelectric potential of Bi_2Te_3 alloyed GeTe-rich phases. *Journal of Applied Physics*, 2016, **120(3):** 035102.

[32] LUO Y B, YANG J Y, LI G. Enhancement of the thermoelectric performance of polycrystalline $In_4Se_{2.5}$ by copper intercalation and bromine substitution. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4(2):** 1300599.

[33] YELGEL O C, SRIVASTAVA G P. Thermoelectric properties of n-type $Bi_2(Te_{0.85}Se_{0.15})_3$ single crystals doped with CuBr and SbI_3.

Physical Review B, 2012, **85(12):** 125207.

[34] SHUAI J, KIM H S, LAN Y C. Study on thermoelectric performance by Na doping in nanostructured $Mg_{1-x}Na_xAg_{0.97}Sb_{0.99}$. *Nano Energy*, 2015, **11(12):** 640.

[35] MATARE H F. Carrier transport at grain boundaries in semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 1984, **56(10):** 2605.

[36] SETO J Y W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 1975, **46(12):** 5247.

[37] PIKE G E, SEAGER C H. The DC voltage dependence of semiconductor grain-boundary resistance. *Journal of Applied Physics*, 1979, **50(5):** 3414.

[38] MAY A F, SNYDER G J. Materials, Preparation, and Characterization in Thermoelectrics. Abingdon: Taylor & Francis, 2012**:** K1–K18.

[39] SCHELLING P K, PHILLPOT S R, KEBLINSKI P. Kapitza conductance and phonon scattering at grain boundaries by simulation. *Journal of Applied Physics*, 2004, **95(11):** 6082.

[40] POLLACK, GERALD L. Kapitza resistance. *Reviews of Modern Physics*, 1969, **41(1):** 48.

[41] NARDUCCI D, SELEZNEVA E, CEROFOLINI G, *et al*. Impact of energy filtering and carrier localization on the thermoelectric properties of granular semiconductors. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, **193:** 19.

[42] LIN Y, WOOD M, IMASATO K, *et al*. Expression of interfacial Seebeck coefficient through grain boundary engineering with multi-layer graphene nanoplatelets. *Energy Environmental Science*, 2020, **13(11):** 4114.

[43] ZHAO L D, ZHANG B P, LI J F, *et al*. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi_2Te_3 prepared by spark plasma sintering. *Solid State Sciences*, 2008, **10(5):** 651.

[44] SCHULTZ J M, MCHUGH J P, TILLER W A. Effects of heavy deformation and annealing on the electrical properties of Bi_2Te_3. *Journal of Applied Physics*, 1962, **33(8):** 2443.

[45] LI Q, CHEN S, LIU K K, *et al*. Donor-like effect and thermoelectric properties in n-type Bi_2Te_3-based compounds. *Acta Physica Sinica*, 2023, **72(9):** 097101.

[46] TOBERER E S, ZEVALKINK A, CRISOSTO N, *et al*. The Zintl compound $Ca_5Al_2Sb_6$ for low-cost thermoelectric power generation. *Advanced Functional Materials*, 2010, **20(24):** 4375.

[47] ZHOU Z F, ZHENG Y P, YANG Y Y, *et al*. Optimized weighted mobility induced high thermoelectric performance of ZnO-based multilayered thin films. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, **106(5):** 2911.

[48] SNYDER G J, SNYDER A H, WOOD M, *et al*. Weighted mobility. *Advanced Materials*, 2020, **32(25):** 2001537.

[49] GONG Y R, ZHANG S H, HOU Y X, *et al*. Enhanced density of states facilitates high thermoelectric performance in solution-grown Ge- and In-codoped SnSe nanoplates. *ACS Nano*, 2022, **17(1):** 801.

[50] XIAO Y, WANG D Y, ZHANG Y, *et al*. Band sharpening and band alignment enable high quality factor to enhance thermoelectric performance in n-type PbS. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(8):** 4051.