

N型碲化铋基合金在热变形中的织构强化和热电性能提升

王亚光, 朱铁军, 胡利鹏, 赵新兵

(浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 本文采用热锻方法, 研究了热塑性变形对热压烧结 N 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 合金微观组织结构和热电性能的影响。结果表明, 热变形可有效提高材料的电导率, 同时保持 Seebeck 系数和热导率基本不变。当热变形真应变为 0.75 时, 材料热电优值 ZT 比原始热压试样提高 80%。在此研究基础上, 制备了 700 g 的大块 N 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 合金, 大块合金不同区域性能均匀, 480 K 左右时 ZT 大于 1。

关键词: 热电材料; $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$; 热变形; 织构

中图分类号: TB34

Hot deformation to enhance texture and thermoelectric properties in n-type bismuth telluride based alloys

WANG Yaguang, ZHU Tiejun, HU Lipeng, ZHAO Xinbing

(Material Science and Engineering School, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In this paper, hot deformation is applied to n-type bismuth telluride and its impacts on the texture formation and thermoelectric performance are investigated. We find that hot deformation can induce the donor-like defects and enhance textures, as a result the electrical conductivity is significantly improved. When the deformation strain approaches 0.75, the maximum ZT value is improved 80% higher than that without hot forging. We also fabricate a massive bulk bismuth telluride based alloy by hot deformation, which weighs about 700 g. Several bars are cut from different parts in the large bulk and their thermoelectric properties are measured to examine the homogeneity of the large bulk. The results show that the ZT values are all above 1.0 around 480K.

Key words: thermoelectric materials; $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$; hot deformation; texture

0 引言

热电材料是一种可以实现热能和电能直接转换的新能源材料, 近年来获得材料和能源领域研究者的广泛关注^[1]。热电材料的性能由无量纲优值 $ZT = \sigma\alpha^2T/\kappa$ 表征, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度, 性能优异的热电材料需要较高的 α 和 σ 以及较低的 κ 。

分子式为 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 的碲化铋基合金是室温附近性能最好的热电材料, 广泛应用于半导体制冷器件^[2]。商业化碲化铋块体材料大多采用 Bridgman 法和区熔法等传统定向凝固方法制备^[3-5]。定向凝固方法制备的碲化铋材料具有晶体学取向, 并在垂直于 c 轴的平面上具有良好的热电性能。然而, 碲化铋晶体结构中, Te-Te 原子层之间是范德华键结合^[6], 导致定向凝固方法制备出来的材料机械性能很差, 不利于后续机械加工。采用熔炼球磨、化学溶剂热法、真空甩带等方法制备多晶粉末, 利用热压、放电等离子烧结等粉末冶金的方法烧结成多晶块体材料, 可以有效地改善碲化铋合金的机械性能^[7-11]。

基金项目: 教育部博士点基金 (20110101110024); 教育部新世纪优秀人才 (NCET-12-0495)

作者简介: 王亚光(1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: Bi_2Te_3 热电材料

通信联系人: 赵新兵(1956-), 男, 教授, 主要研究方向: 热电材料, 锂离子电池材料. E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

近年来, 本课题组在碲化铋基块体热电材料的热变形领域取得了一系列重要研究成果。Shen 等^[12, 13]研究了热锻法对 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金性能的优化, 报道了该合金 $ZT \sim 1.3$ 的优秀性能, 并提出了热变形再结晶诱导原位纳米晶的理论。热变形诱导的再结晶作用和塑性变形产生的晶体学缺陷可以提供更多的散射中心, 散射声子, 降低材料的晶格热导^[14]。此外, Shen 等^[15]还研究了织构的强度对于热电材料的影响, N 型碲化铋材料比 P 型碲化铋材料更容易形成(001)面织构。接下来, Hu 等研究了热塑性变形中的类施主效应^[16], 提出了多尺度微观效应^[17]以及点缺陷工程^[18], 利用热锻法制备了 $ZT \sim 1.2$ 的高性能 N 型碲化铋基合金。本文研究了热变形过程中的应变变化对 N 型碲化铋合金的织构演化和热电性能变化规律的影响, 以及热变形工艺在高性能大块试样制备上的可行性。

1 实验方法

将高纯 Bi (99.999%), Te (99.999%), Se (99.999%) 按照化学计量比 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ 称取。将混合元素放入石英管中, 石英管抽真空至 10^{-4}Pa 时, 利用氢氧焰封口。将石英管放入马弗炉中, 在 800°C 下熔炼 10h, 期间摇晃石英管以保证成分均匀。将得到的铸锭粉碎, 研磨成细微颗粒, 放入直径为 $\phi 16\text{mm}$ 的石墨模具。利用真空热压的方法将粉末烧结成块体, 温度为 400°C , 压力为 80MPa , 保温保压时间为 30min。将制得的尺寸为 $\phi 16\text{mm} \times \text{H}14\text{mm}$ 的试样切割, 分别得到尺寸为 $\phi 14.0\text{mm} \times \text{H}3.0\text{mm}$, $\phi 12.5\text{mm} \times \text{H}3.8\text{mm}$, $\phi 11\text{mm} \times \text{H}4.9\text{mm}$, $\phi 9.5\text{mm} \times \text{H}6.5\text{mm}$, $\phi 8.0\text{mm} \times \text{H}9.2\text{mm}$ 和 $\phi 6.5\text{mm} \times \text{H}13.9\text{mm}$ 的试样。将这些试样放入尺寸为 $\phi 16\text{mm}$ 的模具中进行热变形, 温度为 550°C , 压力为 80MPa , 保温保压时间为 30min。最终, 得到应变不同的尺寸为 $\phi 16\text{mm} \times \text{H}2.3\text{mm}$ 的试样。用真应变 $\varepsilon = \ln(L_0/L_f) = \ln(\Phi_f^2/\Phi_0^2) = 2\ln(\Phi_f/\Phi_0)$ 来表征变形程度, L_0, L_f, Φ_0, Φ_f 分别代表试样的初始厚度、最终厚度、初始直径和最终直径。计算得到试样的真应变值分别为 0.27、0.49、0.75、1.04 和 1.39, 作为对比热压试样的真应变定义为 0。根据真应变值从小到大的顺序, 将试样分别命名为 HP、HD1、HD2、HD3、HD4 和 HD5。按照化学计量比 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ 称取高纯元素, 重复上述工艺制备尺寸为 $\phi 50\text{mm} \times \text{H}54\text{mm}$ 的烧结块体。热变形尺寸为 $\phi 60\text{mm}$ 的模具中进行, 温度为 550°C , 压力为 50MPa , 得到最终尺寸为 $\phi 60\text{mm} \times \text{H}38\text{mm}$ 的块体, 块体质量约为 700g。

用 Rigaku-D/MAX-2550PC 型 X 射线多晶衍射(XRD)仪 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=0.154056\text{nm}$ 对试样进行物相分析。用 FEI Sirion 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观测分析块体的微观形貌。用商用电学性能测试仪 Linseis® LSR-3 对样品的电导率和 Seebeck 系数进行了同时测量。用激光热导仪(NETZSCH, LFA457)测量试样的热扩散系数 D , 根据杜隆-波蒂公式计算 C_p , 密度 ρ 通过测量样品的尺寸和质量获得。材料的热导率由公式 $\kappa = D\rho C_p$ 计算得到。

2 结果与讨论

图 1 为 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ 试样 ($\varepsilon=0\sim 1.39$) 的 XRD 花样衍射图谱。通过与 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ 标准卡片 PDF#29-0247 比较可以看出, 所有试样均为单一 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}_1$ 相晶体结构。同时, 我们注意到图 1 中所有试样的(001)衍射峰的相对强度都高于标准衍射谱, 表明热压试样和热变形试样中都存在(001)织构。

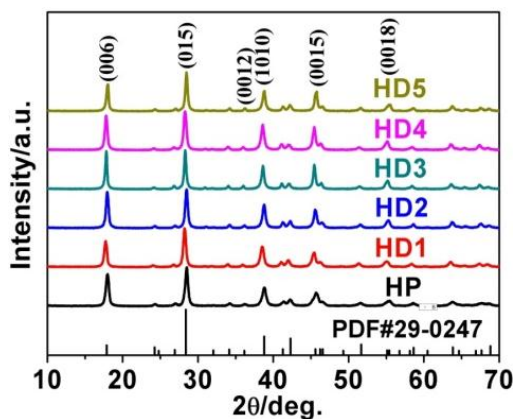
图1 Bi₂Te₂Se₁ 试样 (ε=0~1.39) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of all the samples

为了定量分析试样的晶粒沿垂直于 *c* 轴的(00*l*)晶面的取向程度, 采用 Lotgering 方法计算^[19], 用取向因子 *F* 来表征(00*l*)织构的相对强度:

$$F = \frac{P - P_0}{1 - P_0}$$

其中: $P_0 = \frac{I_0(00l)}{\sum I_0(hkl)}$, $P = \frac{I(00l)}{\sum I(hkl)}$, $I(hkl)$ 和 $I_0(hkl)$ 分别为晶粒存在择优取向和完全无

序时 XRD 谱中衍射峰的相对强度。

图 2 给出了根据 XRD 数据计算的取向因子 *F* 值与热变形真应变之间的关系。在热变形过程中存在着两种作用: 一方面, 由于热变形试样的加压方向与热压烧结试样的加压方向相同, 塑性变形将会增强热压试样的(00*l*)织构; 而另一方面, 应变诱导的动态再结晶形成随机取向晶粒会使织构弱化。从图 2 可以看出, 当真应变很小(ε=0.27)时, 热变形后试样的取向因子 *F* 轻微下降。当变形量不大时, 再结晶的作用超过了塑性变形的织构强化作用, 此时材料的取向性降低。随着真应变增加, 试样的取向因子 *F* 随之增加, 在 ε=0.75 时达到 0.39, 择优取向性比原始热压试样提高 25% 左右。塑性变形对织构的强化作用开始占据主导地位, 并且在一定范围内材料的织构随着变形量的增大而增大。当真应变进一步增大时, 取向因子 *F* 反而会随之下落。变形量很大时, 塑性变形进行的程度非常剧烈, 会在晶格中产生大量的缺陷。而高浓度的缺陷提供了大量的形核中心, 促进了动态再结晶的发生, 形成无畸变的随机取向晶粒, 减弱了材料中的织构。

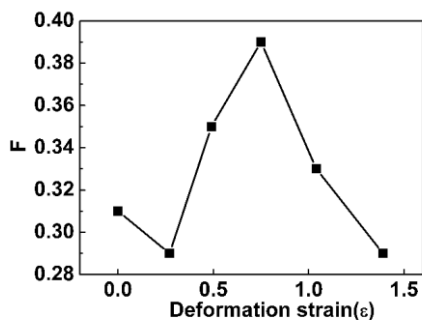
图2 Bi₂Te₂Se₁ 试样 (ε=0~1.39) 的取向因子 *F* 随变形量的变化Fig. 2 Deformation strain dependence of *F* values for all the samples

图 3 是试样断面的 FESEM 像。由图 3(a)和(b)可以看出 HP 试样和 HD1 试样的晶粒取向相对较为无序，随着真应变的上升，图 3(c)HD3 试样呈现出较强的织构取向，真应变进一步增加，图 3(d)HD5 试样取向性减弱。织构的变化规律和 XRD 的结果是一致的。此外，可以看出热变形试样的晶粒尺寸大于热压试样，随着变形量的增加，热变形试样的晶粒尺寸增大，进一步增加变形量，晶粒尺寸不再产生明显变化。

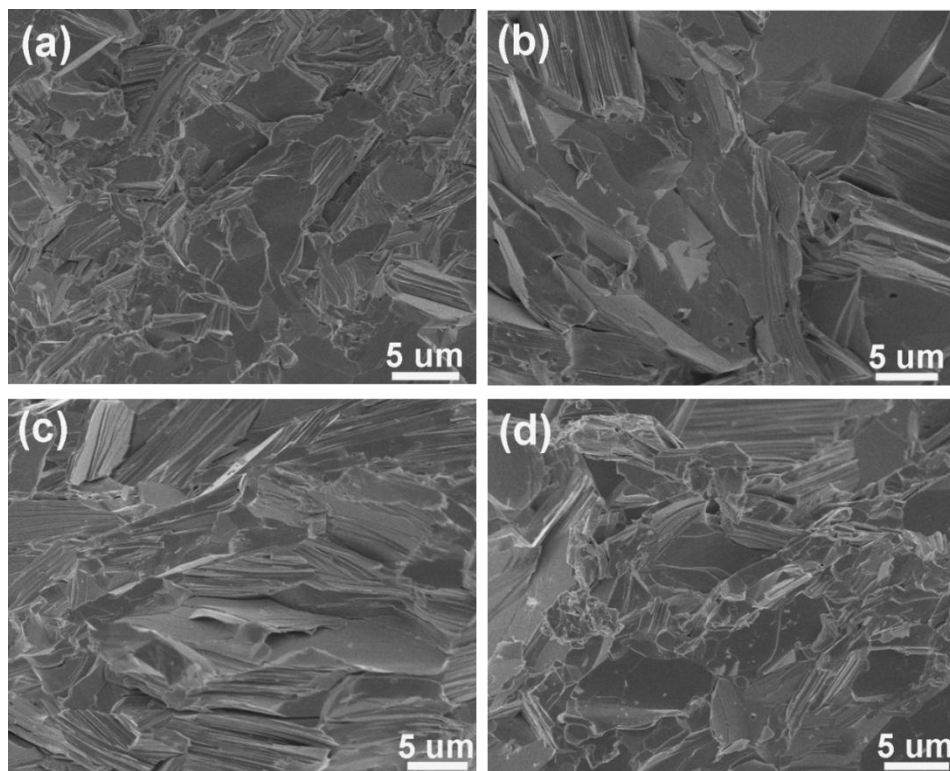
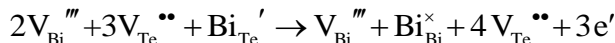


图 3 Bi₂Te₂Se₁ 试样的断面 SEM 像 (a)试样 HP、(b)试样 HD1、(c)试样 HD3、
(d)试样 HD5

Fig. 3 SEM fractographs of all the samples (a)sample HP, (b)sample HD1, (c)sample HD3,(d) sample HD5

图 4 是试样的电学性能随温度变化的曲线。从图 4(a)可以看出，6 个试样都表现出了金属导电特性，热变形试样的电导率为热压试样的 2 倍。Schultz 等^[20]的研究表明，塑性变形在 Bi₂Te₃ 合金中产生非基面滑移，合金会发生 P 型到 N 型的转变。Navratil 等^[21]研究了球磨和烧结过程中的类施主效应，认为这一效应是熔炼时产生的反位缺陷和球磨、热压过程中晶格破碎所产生的空穴对之间的相互作用，可用如下方程式表示：



胡等^[16]提出了塑性变形中也存在类施主效应，晶格中的 N 型载流子浓度上升，材料的电导率大幅上升。变形量的大小对热变形试样电导率的影响不大，这是因为，施主效应的产生受到反位缺陷的限制。而变形量只能影响空穴对的浓度，却不能改变反位缺陷的浓度。在反位缺陷浓度一定的情况下，施主效应所产生的 N 型载流子的浓度也是一定的。图 4(b)可以看出，6 个样品都具有负的赛贝克系数，表明它们具有 N 型导电特性，热变形试样的塞贝克系数相比于热压试样在室温附近轻微下降，整体基本变化不大，并且变形量对塞贝克系数几乎没有影响。一方面，载流子浓度的变化还不足以引起塞贝克系数的明显变化；另一方面，塑性变形产生的缺陷可能会改变能带的结构。表征热电材料电学性能的参数为功率因子，从图

4(c)可以看出, 热变形试样的功率因子大幅度提升, 这归因于大幅度上升的电导率和基本不变的塞贝克系数。功率因子同样不受变形量大小的影响。

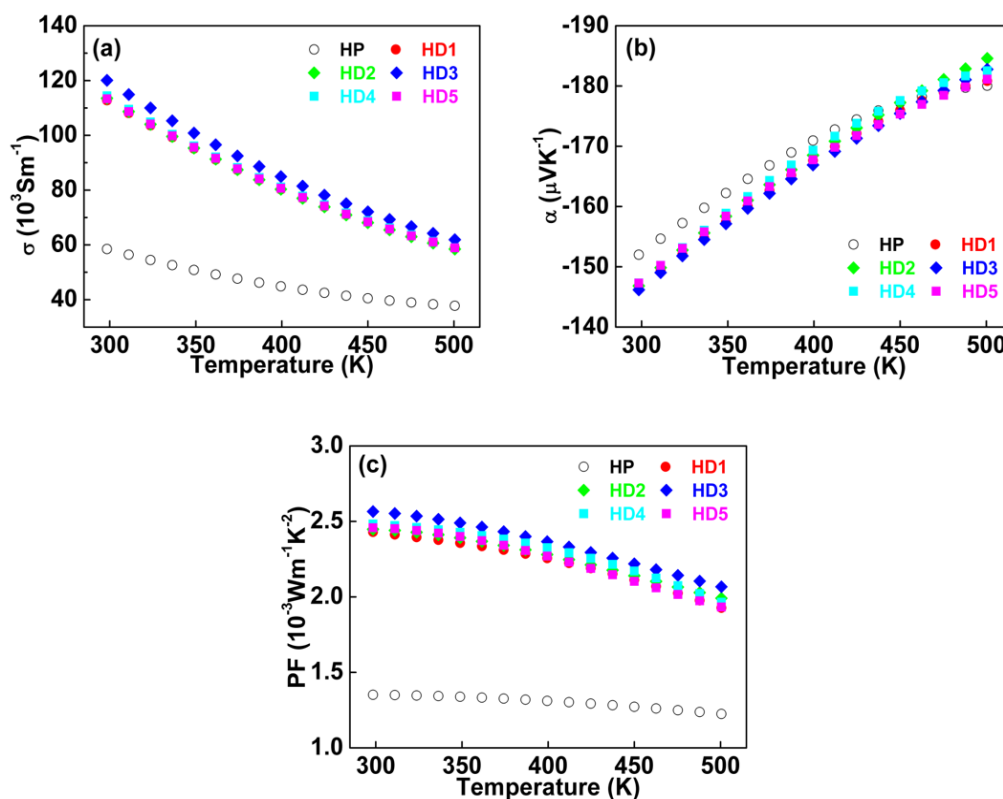


图4 Bi₂Te₂Se₁试样 ($\varepsilon=0\sim1.39$) 的电学性能(a)试样的电导率随温度的变化;

(b)试样的Seebeck系数随温度的变化; (c)试样的功率因子随温度的变化

Fig. 4 (a)Temperature dependence of electrical conductivity for all the samples. (b)Temperature dependence of Seebeck coefficient for all the samples. (c)Temperature dependence of power factor for all the samples.

图5为试样的热学性能随温度的变化示意图。Bi₂Te₃基材料具有各向异性, 如果在最后计算 ZT 的时候使用材料沿径向的电导率和沿轴向的热导率, 将会造成材料热电性能的极大高估。由于测量困难, 在这里采用的处理方式是先测量出材料沿轴向的热导率, 再利用材料热导率各向异性的关系^[15]计算出材料的径向热导率。从图5(a)可以看到, 热压试样在300K附近的热导率略低于热变形试样, 这是由于热变形试样在室温下具有更高的电导率, 载流子热导率对于热导率的贡献更大。随着温度的进一步提升, 热变形试样的热导率开始逐渐低于热压试样, 说明在试样中, 由于温度升高导致的晶格振动加剧, 声子散射增强, 在对热导率的贡献中起主导作用。整体而言, 热变形试样与热压试样之间的热导率变化不大。固体材料的热导率由晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_e 组成, 其中载流子部分可以用维德曼-弗兰茨法则进行计算^[16]: $\kappa_e = L\sigma T$ 。式中 L 为洛伦兹常数, 这里取 $1.5 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$ 。计算出来的晶格热导率如图5(b)所示。从图中可以看出, 热变形试样的晶格热导率都远低于热压试样。热变形中的再结晶作用细化了材料的晶粒, 增加了材料内部的界面。塑性变形过程中也会产生一些晶格的缺陷, 增强了对声子的散射作用, 大幅降低了材料的晶格热导率。

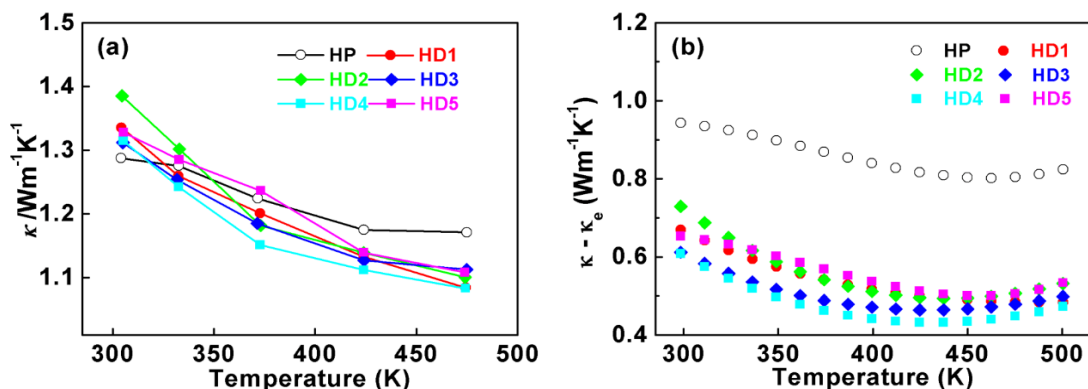


图 5 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_1$ 试样 ($\varepsilon=0\sim1.39$) 的热学性能(a)试样的热导率随温度的变化;
(b)试样的晶格热导率随温度的变化

Fig. 5 (a) Temperature dependence of thermal conductivity for all samples;
(b) Temperature dependence of lattice thermal conductivity for all samples

图 6 为试样的无量纲热电优值(ZT)随着温度的变化。从室温开始,起始阶段所有试样的 ZT 值随着温度的上升而增大,由于电导率大幅提升,塞贝克和热导率基本没有变化,热变形试样的热电性能在 300-500K 的温度区间均优于热压试样,HD3 试样的性能较 HP 试样有 80%的提升。此外,我们发现,变形量的大小对热变形试样的 ZT 影响不大,这也表明热变形方法对材料性能的改善并不受变形量这个工艺参数的限制。

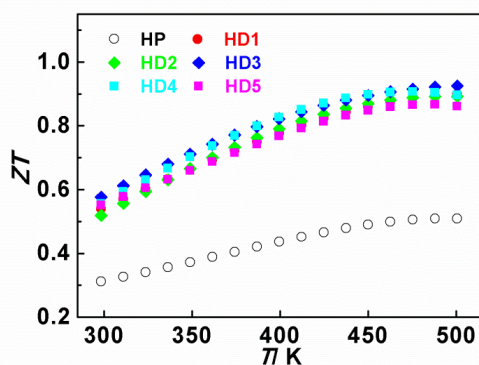


图 6 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_1$ 试样 ($\varepsilon=0\sim1.39$) 的 ZT 值随温度的变化

Fig.6 Temperature dependence of ZT values for all samples

为了探究这种工艺在一定规模的放大之后是否仍具有相同的效果,我们采用热锻的方法制备了 700 g 级别的大块 N 型碲化铋基合金。此外,在本课题组的研究基础上,我们对材料成分进行了一定的优化,改变了材料中的 Se 含量,将基体成分确定为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ ^[18],以期获得更高的性能。图 7 为热变形方法制备的大块试样在不同区域的 ZT 值随温度的变化曲线。我们在材料下层中心位置,中层靠外位置和上层边缘位置分别取样,测量了材料的塞贝克系数、电导率以及热导率,并计算了热电优值。从图中我们可以看出,在 475K 时我们选取的所有试样 ZT 都超过了 1。从性能的角度上来看,热变形工艺制备的大块材料已经完全达到了商业化应用的标准。此外,我们发现所制备的大块合金在不同的区域性能差别并不大,这表明热变形工艺在性能均匀性方面也毫不逊色于传统区熔工艺。并且,传统区熔工艺制备出的取向多晶机械性能较差,不利于后续的机械加工,在器件服役的过程中也有失效的风险,而热变形工艺在改善材料的机械性能方面具有突出的优势^[22]。综上,热变形工艺是一种非

常有潜力应用于规模化生产高性能碲化铋基合金的加工方法。

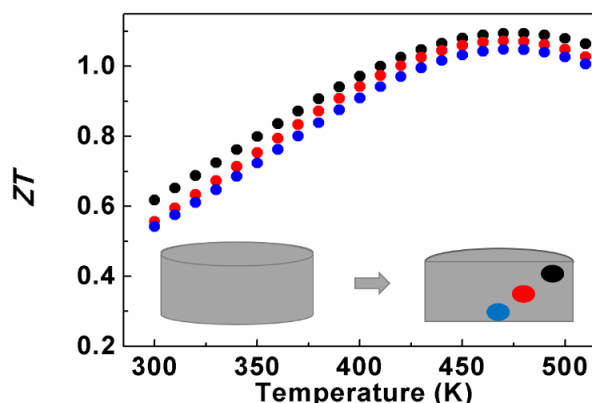


图 7 大块试样不同区域的 ZT 值随温度的变化

Fig.7 Temperature dependence of ZT values for all samples.

3 结论

本文研究了在热变形 N 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 合金应变变化时的组织和热电性能变化规律。研究发现,块体材料中存在(001)面织构,真应变增大($\epsilon=0\sim1.39$),材料的取向因子 F 值先下降后上升,随后再下降;热变形可以大幅提升烧结块体材料的电导率,同时 Seebeck 系数和热导率基本不变,所有热变形试样的 ZT 值都高于热压试样。变形量的大小对材料的热电性能影响不大。利用热变形的制备方法制备了大尺寸的 N 型材料,材料的性能比较均匀,并且最大 ZT 值均大于 1。表明了热变形方法是一种有效地优化碲化铋基材料热电性能的方法,在工业化生产中具有相当大的潜力。

致谢

本研究得到教育部博士点基金(20110101110024)和教育部新世纪优秀人才(NCET-12-0495)的支持。

[参考文献] (References)

- [1] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, et al. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials [J]. Advanced Materials, 2007, 19(8): 1043-1053.
- [2] Tritt T M. Holey and unholey semiconductors [J]. Science, 1999, 283(5403): 804-805.
- [3] Yamashita O, Tomiyoshi S, Makita K. Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(1): 368-374.
- [4] Jiang J, Chen L, Yao Q, et al. Effect of TeI4 content on the thermoelectric properties of n-type Bi-Te-Se crystals prepared by zone melting[J]. Materials chemistry and physics, 2005, 92(1): 39-42.
- [5] Zemskov V S, Belaya A D, Beluy U S, et al. Growth and investigation of thermoelectric properties of Bi-Sb alloy single crystals [J]. Journal of crystal growth, 2000, 212(1): 161-166.
- [6] Drabble J R, Goodman C H L. Chemical bonding in bismuth telluride[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1958, 5(1): 142-144.
- [7] Ma Y, Hao Q, Poudel B, et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks [J]. Nano Letters, 2008, 8(8): 2580-2584.
- [8] Poudel B, Hao Q, Ma Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys [J]. Science, 2008, 320(5876): 634-638.
- [9] Tang X, Xie W, Li H, et al. Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi₂Te₃ with layered nanostructure [J]. Applied physics letters, 2007, 90(1): 012102-012102-3.
- [10] Cao Y Q, Zhao X B, Zhu T J, et al. Syntheses and thermoelectric properties of Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ bulk nanocomposites with laminated nanostructure [J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(14): 143106-143106-3.
- [11] Xie W, Tang X, Yan Y, et al. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94(10): 102111-102111-3.

- [12] Shen J J, Yin Z Z, Yang S H, et al. Improved Thermoelectric Performance of p-Type Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys Prepared by Hot Forging [J]. Journal of electronic materials, 2011, 40(5): 1095-1099.
- [13] Shen J J, Zhu T J, Zhao X B, et al. Recrystallization induced in situ nanostructures in bulk bismuth antimony tellurides: a simple top down route and improved thermoelectric properties [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(10): 1519-1523.
- 215 [14] Yang R, Chen G. Thermal conductivity modeling of periodic two-dimensional nanocomposites[J]. Physical Review B, 2004, 69(19): 195316.
- [15] Shen J J, Hu L P, Zhu T J, et al. The texture related anisotropy of thermoelectric properties in bismuth telluride based polycrystalline alloys [J]. Applied Physics Letters, 2011, 99(12): 124102.
- 220 [16] Hu L P, Liu X H, Xie H H, et al. Improving thermoelectric properties of n-type bismuth-telluride-based alloys by deformation-induced lattice defects and texture enhancement[J]. Acta Materialia, 2012, 60(11): 4431-4437.
- [17] Hu L, Gao H, Liu X, et al. Enhancement in thermoelectric performance of bismuth telluride based alloys by multi-scale microstructural effects [J]. J. Mater. Chem., 2012, 22(32): 16484-16490.
- 225 [18] Hu L, Zhu T, Liu X, et al. Point Defect Engineering of High-Performance Bismuth-Telluride-Based Thermoelectric Materials[J]. Advanced Functional Materials, 2014.
- [19] Lotgering F K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures [J]. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1959, 9(2): 113-123.
- [20] Schultz J M, McHugh J P, Tiller W A. Effects of heavy deformation and annealing on the electrical properties of Bi₂Te₃[J]. Journal of Applied Physics, 1962, 33(8): 2443-2450.
- 230 [21] Navratil J, Starý Z, Plechacek T. Thermoelectric properties of p-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing [J]. Materials research bulletin, 1996, 31(12): 1559-1566.
- [22] Zhao L D, Zhang B P, Li J F, et al. Enhanced thermoelectric and mechanical properties in textured n-type Bi₂Te₃ prepared by spark plasma sintering[J]. Solid State Sciences, 2008, 10(5): 651-658.
- 235