

热挤压工艺对  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料热电性能和力学性能的影响李 泉<sup>1,2</sup>, 邢 通<sup>2</sup>, 李小亚<sup>2</sup>, 仇鹏飞<sup>2</sup>, 史 迅<sup>2</sup>

(1. 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )基化合物作为室温附近性能最优异的热电材料, 在热电制冷及发电技术中已获得广泛商业化应用。目前商业化生产的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料主要采用区熔法制备, 虽然具有优异的热电性能, 但材料容易解理, 力学性能较差, 无法满足微型热电器件的加工需求。本工作探索最佳热挤压工艺参数, 采用热挤压技术在不同工艺条件下制备了 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料样品, 并对样品进行物相分析、热电性能以及力学性能表征。结果表明, 在确定的挤压比以及挤压速率下, 提高挤压温度有利于减少样品裂纹, 而过快的挤压速率则会导致样品断裂, 最佳工艺参数为挤压温度 400 °C 以及挤压速率 0.05 mm/s。采用最佳工艺参数在不同工艺条件下制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品中, 通过放电等离子烧结结合热挤压所制备的样品热电性能最高, 在 400 K 时  $zT$  值可达到 0.83, 并且其力学性能显著提升, 维氏硬度可达 602.5 N/mm<sup>2</sup>, 为区熔  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的 2 倍。 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的机械加工性能也随之提升, 采用封装切割工艺可以加工出最小尺寸达到 147 μm 的微型热电粒子, 为后续  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基微型热电器件的加工制备提供了材料基础。

**关键词:** 热电材料; 碲化铋; 热挤压; 热电性能; 力学性能

中图分类号: TG132.2+4, TN304.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3243-09

网络出版时间: 2024-08-28



碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )基热电材料由于其室温附近优异的热电性能, 是目前唯一被广泛商业化的热电材料<sup>[1-2]</sup>。碲化铋是由 V、VI 族元素构成的化合物, 晶体结构属于三方晶系, 空间群为  $R\bar{3}m$ 。原子呈层状排列, 沿着  $c$  轴方向按照  $\text{Te}^1\text{-Bi-Te}^2\text{-Bi-Te}^1$  的顺序排列, 两相邻 Te 原子层间以很弱的 van der Waals 力相互作用, 而 Bi 原子与 Te 原子成共价键<sup>[3-6]</sup>。目前, 商业化生产的碲化铋基热电材料主要采用区熔法制备, 区熔材料具有高度取向性, 热电性能高, 并且  $ab$  平面上的热电性能优于  $c$  轴方向。但由于 Te 原子层间的弱 van der Waals 力导致区熔法所生产的铸锭易于解理, 因此力学性能较差, 在加工过程和实际应用过程中容易断裂<sup>[7-10]</sup>。尽管有很多新的制备方法, 例如熔融纺丝、热等静压、放电等离子烧结等, 但这些新技术制备成本较高且容易引入杂质<sup>[11-16]</sup>, 并且力学性能的提升有限, 无法满足当前微型热电器件的加工需求。因此在不损耗热

电性能的前提下, 提高材料的力学性能和机械加工性对后续  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基微型热电器件的加工制备和应用至关重要。

在传统金属加工领域, 热挤压工艺(HE)被广泛应用于铝铜型材、不锈钢型材等加工行业, 通过将待挤压样品加热至软化温度, 然后施加高压使得材料挤压至特定模具中而得到所需要的形状和尺寸<sup>[17-19]</sup>。在热挤压过程中, 晶粒结构发生变化, 材料力学性能提高, 避免了裂纹的产生。作为传统冶金领域的经典处理手段, 热挤压工艺已经在金属加工方面有了非常成熟的应用, 但将热挤压工艺引入到半导体材料制备中仅有约 20 年历史。20 世纪末 Miura 等<sup>[20]</sup>通过热挤压工艺在掺杂了  $\text{HgBr}_2$  的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体内引入织构, 测试结果表明, 在 723 K 和 773 K 温度下热挤压样品既没有内部缺陷, 也没有表面缺陷, 且相对密度可高达 97% 以上。其室温热电性能相较于其它工艺差别不大, 但热挤压产生细晶粒微观结构和

收稿日期: 2024-03-28。 修订日期: 2024-04-15。

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3809400); 国家自然科学基金(52202330)。

第一作者: 李 泉(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 邢 通(1993—), 女, 博士, 副研究员;

史 迅(1976—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2024-03-28. Revised date: 2024-04-15.

First author: LI Quan (2000—), male, Masteral candidate.

E-mail: Lismarck@163.com

Correspondent author: XING Tong (1993—), female, Ph.D., Associate Professor;  
SHI Xun (1976—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xingtong@mail.sic.ac.cn; xshi@mail.sic.ac.cn

动态再结晶组织,适用于改善机械性能,并且工艺简单、生产率较高,这为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的制备提供了新的方向。近年来关于热挤压工艺制备碲化铋基热电材料相关研究已有大量报道<sup>[21–30]</sup>,但主要集中在碲化铋基材料的微观结构和热电性能方面,而关于热挤压最佳工艺参数和工艺条件则鲜有深入探究和文献报道。因此,本工作探索适用于  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料的最佳热挤压工艺参数,并采用该参数在不同热挤压工艺条件制备了一系列  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料样品,并对样品进行物相分析、热电性能以及力学性能表征,最终获得兼具高热电性能和力学性能的  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料,其在 400 K 时  $zT$  值可达到 0.83,并且采用封装切割工艺可以加工出最小尺寸达到 147  $\mu\text{m}$  的微型热电子。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

选用了一台 160 t 立式压机(南通天阳液压机械有限公司)开展碲化铋基材料热挤压制备研究,参考文献[31]自行设计热挤压模具。以商用区熔晶棒为基材,将晶棒破碎制粉过 80 目筛(178  $\mu\text{m}$ ),在 350  $^{\circ}\text{C}$  及 20 MPa 的条件下通过放电等离子烧结(SPS)保温 5 min 制备成铸锭。随后将铸锭置于氩气保护炉加热至设定挤压温度,保温 5 min 后,取出放入热挤压模具中,参考文献[31]中的挤压条件(挤压温度 500  $^{\circ}\text{C}$ ,挤压速率 0.1 mm/s),设定挤压参数为:挤压温度 390~550  $^{\circ}\text{C}$ ,挤压速率为 0.05~0.50 mm/s,挤压比为 9:1,挤压角度为 30 $^{\circ}$ 。

在确定的热挤压参数下,本工作分别通过不同工艺制备了  $n$  型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料:1) 按照化学计量比称取元素单质 Bi、Te 和 Se,再将原料置入球磨罐中球磨 1 h,随后将粉体置于石墨模具中进行放电等离子烧结(SPS),之后将烧结样品在预定条件下进行热挤压,制备的样品命名为 SPS+HE;2) 按照化学计量比称取元素单质 Bi、Te 和 Se,并封入真空石英管中,密封后的石英管置于摇摆炉中在 700  $^{\circ}\text{C}$  熔融 5 h,之后将熔融铸锭研磨成粉并冷压成型,之后将冷压样品在预定条件下进行热挤压,制备的样品命名为 MT+HE;3) 与 2 号样品前期工艺相同,通过熔融获得铸锭,研磨成粉并冷压成型,随后将铸锭封入真空石英管中在 400  $^{\circ}\text{C}$  退火 3 h,之后将退火样品在预定条件下进行热挤压,制备的样品命名为 MT+AN+HE。4) 按照化学计量比称取元素单质 Bi、Te 和 Se,再将原料置入球磨罐中球磨

(BM) 1.5 h 后将粉体进行冷压成型,之后将冷压样品在预定条件下进行热挤压,制备的样品命名为 BM+HE。

### 1.2 样品表征

样品的物相结构由 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker, D8ADVANCE 型)在室温进行表征,扫描范围为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ ,扫描步长:0.02 $^{\circ}$ 。扫描电子显微镜(SEM,德国 ZEISS Supra 55 型)对样品的成分均匀性进行表征,并可以用来观察材料的形貌,配套的能谱探测器可用来分析样品的元素分布。利用日本 ULVAC 公司的 ZEM-3 型仪器测量室温以上的电输运性能包括 Seebeck 系数测试以及电导率。通过激光脉冲分析仪(德国耐驰 LFA-457 型)测量样品的热扩散系数( $\lambda$ );样品的热导率( $\kappa$ )可以通过式(1)计算:

$$\kappa = \lambda \rho C_p \quad (1)$$

其中: $\rho$  为样品的密度,通过 Archimedes 排水法测得; $C_p$  为材料的热容,通过 Neumann-Kopp 法则来估算。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热挤压工艺

根据文献[31]报道,通常碲化铋基材料的热压烧结温度为 420~450  $^{\circ}\text{C}$ ,这表明碲化铋在 420  $^{\circ}\text{C}$  左右就已经发生软化,呈塑性状态。因此,先将挤压温度定为 500  $^{\circ}\text{C}$ ,并在此温度下尝试不同挤压速率。当挤压速率为 0.50 mm/s 时,样品发生断裂;挤压速率为 0.10 mm/s 或 0.05 mm/s 时,样品虽然没有断裂,但是表面出现裂纹。这主要是由于模具内部的实际挤压温度远低于设定挤压温度,并未达到 500  $^{\circ}\text{C}$ ,因此将设定挤压温度提高到 550  $^{\circ}\text{C}$  并重复实验。当挤压速率为 0.50 mm/s 时,样品仍然发生断裂,但是挤压速率为 0.10 mm/s 或 0.05 mm/s 时,虽然出现裂纹,但相较于 500  $^{\circ}\text{C}$  挤压样品裂纹较轻。上述 2 次实验结果表明,提高挤压温度有利于减少样品裂纹,而过快的挤压速度则会导致样品断裂。此外,直接加热模具也是提高实际挤压温度的有效方法,为此改进了模具设计和料锭的加热方式,缩小凹模外径,在凹模上放置加热器,将料锭放入凹模一起加热,如图 1 所示,并在凹模上插入热电偶控制凹模温度,以达到控制实际挤压温度的目的。

采用改进后的热挤压装置,首先将料锭 60 min 从室温升温到 450  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 15 min 后开始挤压,挤压温度 450  $^{\circ}\text{C}$ ,挤压速率 0.05 mm/s。在挤压过程中

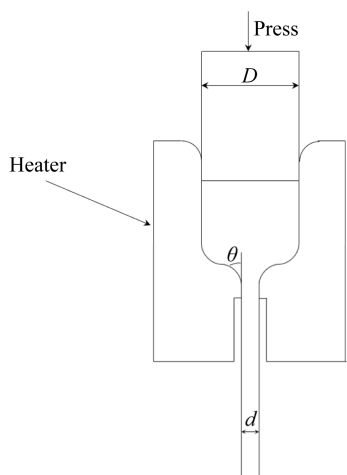


图 1 热挤压装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of hot extrusion equipment

热电偶温度先下降后回升,基本上保持在  $445\sim 451\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 挤压样品没有出现裂纹,但表面呈暗灰色,说明样品表面氧化严重。由于热挤压装置没有真空或者惰性气体保护,高温样品挤出模具后与空气接触难免氧化。因此,有必要降低加热保温温度并缩短加热保温时间,以减轻氧化。因此尝试了新的实验方案:  $20\text{ min}$  从室温升温到  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温  $12\text{ min}$  后开始挤压,挤压温度  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,挤压速率  $0.05\text{ mm/s}$ 。实验结果显示,挤压样品表面均光洁没有出现裂纹,并且随着挤压温度的降低,挤压样品表面氧化程度明显减轻(图 2)。因此,对于本工作采用的挤压设备而言,用于碲化铋晶棒的最佳热挤压工艺参数为挤压温度  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,挤压速率  $0.05\text{ mm/s}$ 。

## 2.2 物相成分分析

分别通过 4 种不同的工艺预制备了 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料,然后在最佳工艺参数(挤压温度  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,挤压速率  $0.05\text{ mm/s}$ )下进行热挤压,并对所制备的热挤压样品进行了物相分析。图 3 为不同工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品 XRD 谱,结果表明所有 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热挤压样品的晶体结构均属于三方晶系,空间群为  $R\bar{3}m$ <sup>[3]</sup>,并且样品的衍射峰位置均与  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  标准卡片(JCPDS 50-0954)相吻合,未检测到任何杂相峰,不同样品间的衍射峰强度稍有差别,这说明采用这 4 种不同制备工艺均可以制备出纯相  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品,但不同样品的取向性略有差异。为了进一步分析各样品的成分均匀性,采用 SEM 的背散射电子(BSE)成像技术及能谱探测器(EDS)对不同工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品进行表征,SEM 照片以及 EDS 元素分布见图 4。

结果显示所有样品中 Bi、Te 和 Se 各元素分布均匀,不存在元素富集或杂相,这与 XRD 衍射结果保持一致,且样品内部没有被氧化,不会对后续热电器件加工制备造成影响。

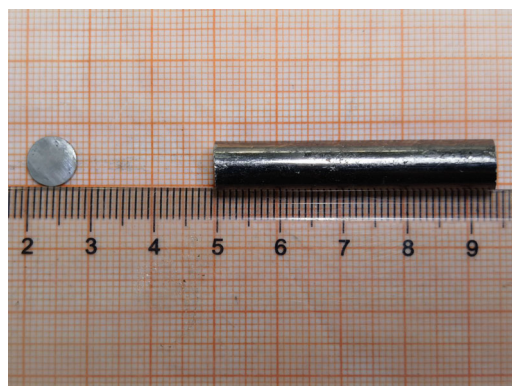
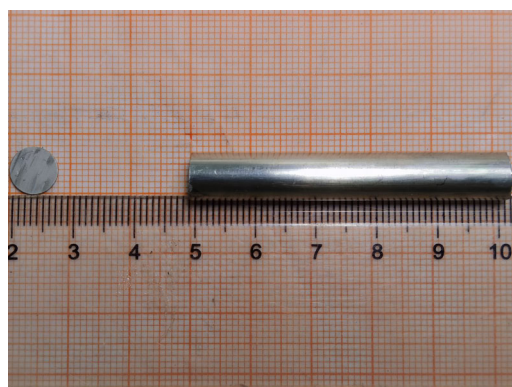
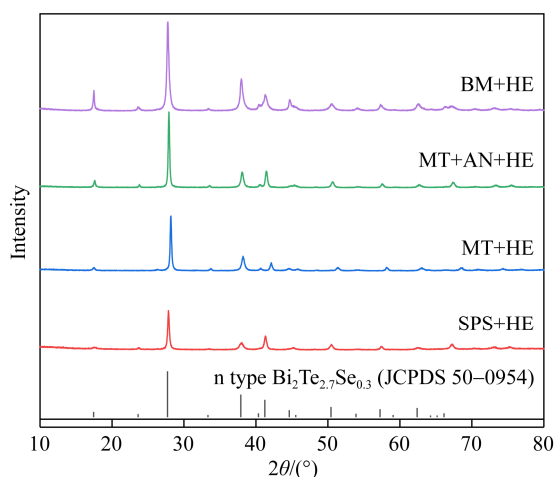
(a)  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (b)  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

图 2 在不同热挤压温度下获得的碲化铋基样品

Fig. 2 Bismuth telluride-based samples obtained via hot extrusion under different temperatures



BM is ball milling; HE is hot extrusion; MT is melting; AN is annealing; SPS is spark plasma sintering.

图 3 不同热挤压工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  samples prepared by different processes

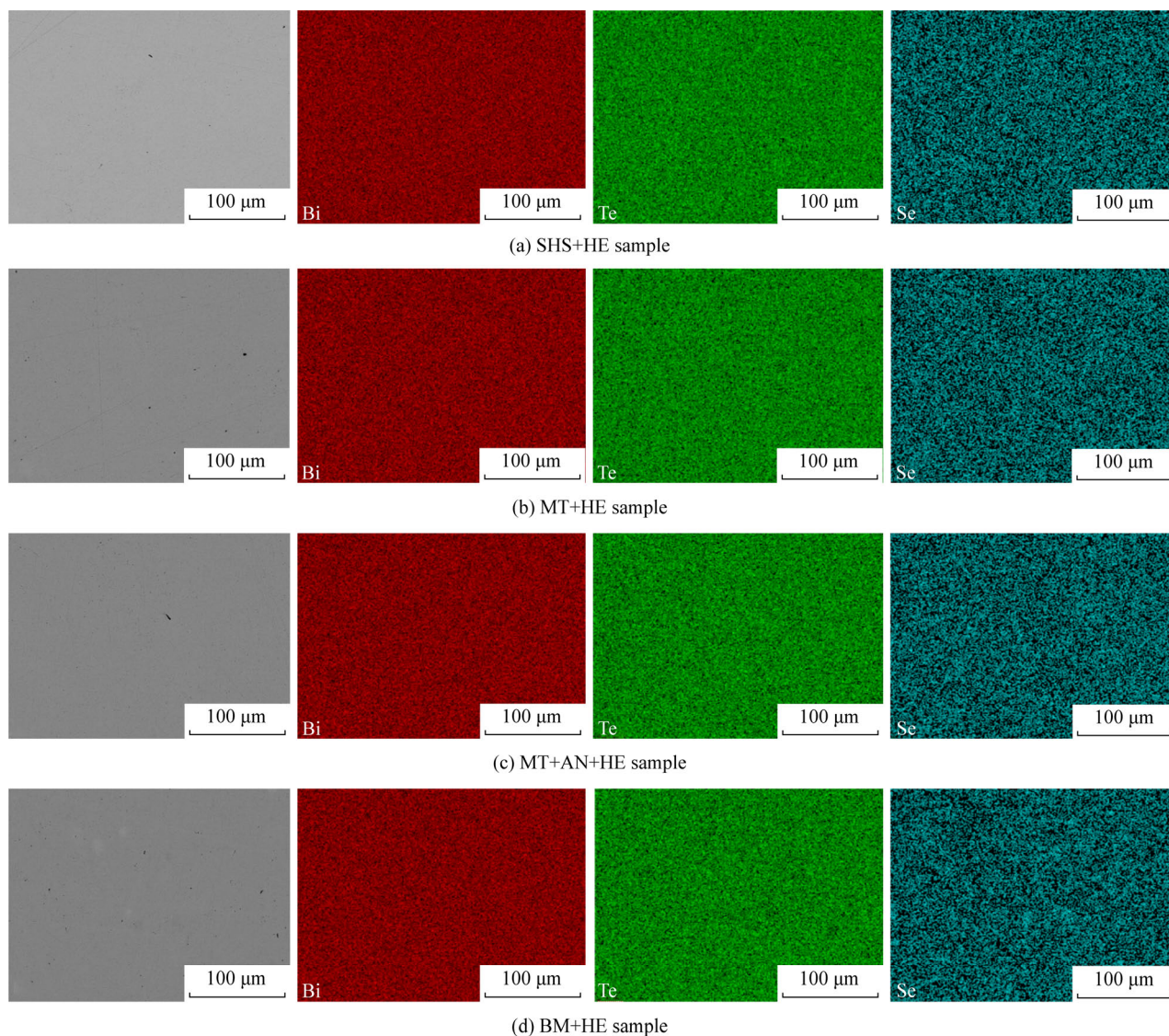


图 4 不同热挤压工艺所制备样品的 SEM 照片以及 EDS 能谱元素分析  
Fig. 4 SEM images and EDS elemental analysis of samples prepared by different processes

### 2.3 电输运性能表征

图 5a 为不同工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的电导率随温度变化的关系。由图 5a 可见，所有样品均表现为金属性导电行为，是典型的重掺杂半导体。所有样品的电导率均呈现出随温度升高而逐渐降低的趋势，其中熔融退火结合热挤压所制备样品 (MT+AN+HE) 的电导率最高，可达  $1.4 \times 10^5 \text{ S/m}$ 。所有样品的 Seebeck 系数随温度的变化趋势如图 5b 所示。在整个测试温度区间，不同工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品内均呈现为负值，表明样品中的载流子类型以电子为主。当温度在 410 K 以下时，所有样品的 Seebeck 系数都随温度的升高而增大，这与电导率的变化一致。但是当温度继续升高，Seebeck 系数变化趋势出现转折，开始随温度的升

高而下降。这主要是由于  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料为窄带隙材料，在较高温度下材料本征激发加剧，空穴作为材料中的少数载流子类型开始增多，从而出现大量空穴-电子对。当空穴和电子同时存在于材料中，形成混合导电，材料的电导率及 Seebeck 系数由这 2 种载流子共同贡献。混合导电机制下的电导率和 Seebeck 系数分别表示为：

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h \quad (2)$$

$$S = \frac{S_e \sigma_e + S_h \sigma_h}{\sigma_e + \sigma_h} \quad (3)$$

其中： $\sigma_e$  和  $\sigma_h$  分别为电子和空穴的电导率； $S_e$  和  $S_h$  分别为电子和空穴的 Seebeck 系数。电导率由 2 种载流子电导率叠加，因此混合导电会导致电导率增加，但由于电子和空穴的 Seebeck 系数符号相反，

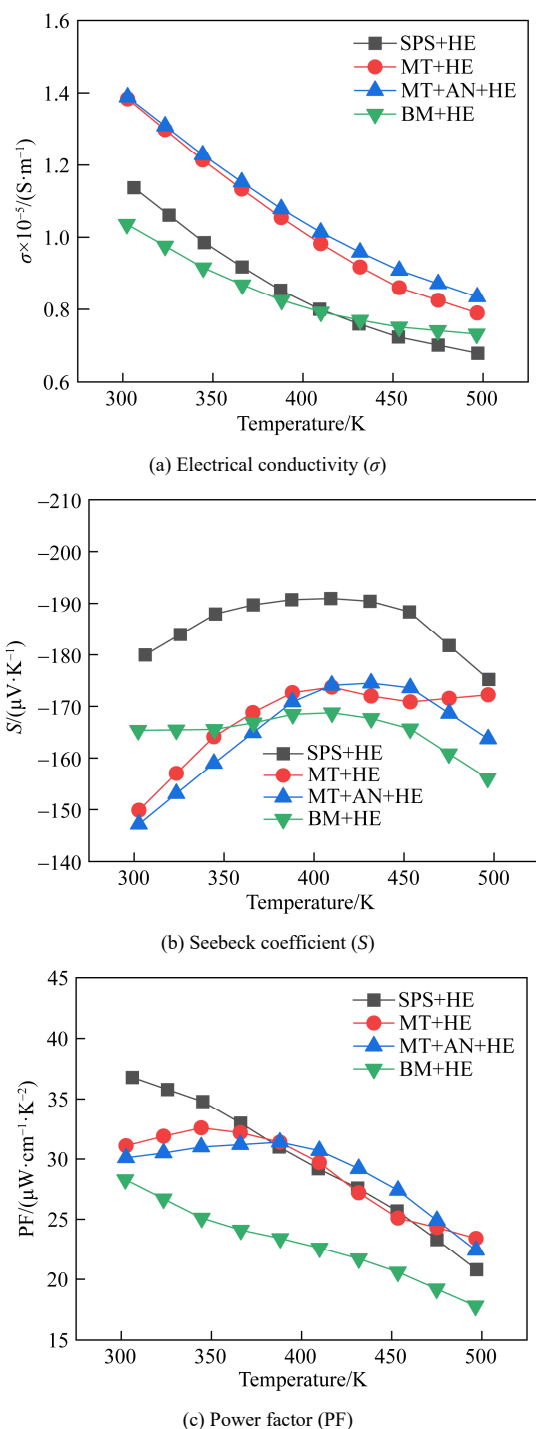


图 5 不同热挤压工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的电输运性能

Fig. 5 Electrical transport properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  prepared by different processes

两者的正负补偿会降低材料的总 Seebeck 系数, 从而使得其 Seebeck 系数在高温时出现下降的反常趋势。所有样品中 SPS 结合热挤压所制备样品 (SPS+HE) 的 Seebeck 系数最高, 可达  $-191.0 \mu\text{V/K}$ 。不同工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的功率因子 PF 随温度变化关系如图 5c 所示。在室温 300 K

时, 样品 (SPS+HE) 的功率因子 PF 达到最高值  $37.0 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。但随着温度的升高, 材料的功率因子逐渐降低, 这与电导率和 Seebeck 系数变化一致, 主要是由于高温下电导率的降低以及由于本征激发导致的 Seebeck 系数降低。

## 2.4 热输运性能表征

图 6a 为不同热挤压工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的总热导率随温度变化关系曲线。在中低温区, 所有样品的热导率均随着温度的升高而下降, 但随着温度升高, 热导率出现转折, 并呈现出随着温度增加而上升的趋势, 这与电导率的变化趋势一致。这主要是由于材料在高温下发生本征激发, 而本征激发产生的电子-空穴对复合会对热量传导有额外的贡献, 产生双极扩散热导率, 从而总热导率将由晶格热导率 ( $\kappa_L$ )、载流子热导率 ( $\kappa_e$ )、双极扩散热导率 ( $\kappa_B$ ) 组成:

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e + \kappa_B \quad (4)$$

载流子热导率  $\kappa_e$  可以根据 Wiedemann-Franz 定律获得:

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (5)$$

其中:  $L$  为 Lorentz 常数, 在碲化铋体系中可取为  $1.6 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ , 所有样品的载流子热导率  $\kappa_e$  如图 6b 所示。将得到的载流子热导率  $\kappa_e$  从总热导率中扣除, 即可得到晶格热导率与双极扩散热导率之和  $\kappa_{L+B}$ , 结果如图 6c 所示。室温时, 由于材料的本征激发不显著, 所有样品的双极扩散热导率  $\kappa_B$  几乎都可以忽略不计, 因此  $\kappa_{L+B}$  可认为即是材料的晶格热导率, 其中熔融结合热挤压样品 (MT+HE) 的室温晶格热导率最低 ( $0.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的热电优值  $zT$  随温度变化关系如图 6d 所示, 其中 SPS 结合热挤压样品 (SPS+HE) 的室温  $zT$  值最高可达 0.73, 并且随着温度升高  $zT$  值继续增加, 在 400 K 附近  $zT_{\text{max}}$  可达到 0.83。对比了文献中不同制备工艺<sup>[32-33]</sup> (区熔法、熔融法) 获得的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品热电性能 (见图 6d 中虚线数据), 结果表明, 本工作中采用的 SPS 结合热挤压工艺制备出的样品可以保持优异的热电性能。

## 2.5 力学性能表征

维氏硬度是目前最常见的用于评价材料抵抗塑性变形能力的参数, 因此对不同热挤压工艺所制备的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品进行了维氏硬度表征, 如图 7a 所示。结果显示所有热挤压  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的硬度远高于区熔  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品, 其中放电等离子烧结结合热挤压 (SPS+HE) 所制备的样品维氏硬度可达

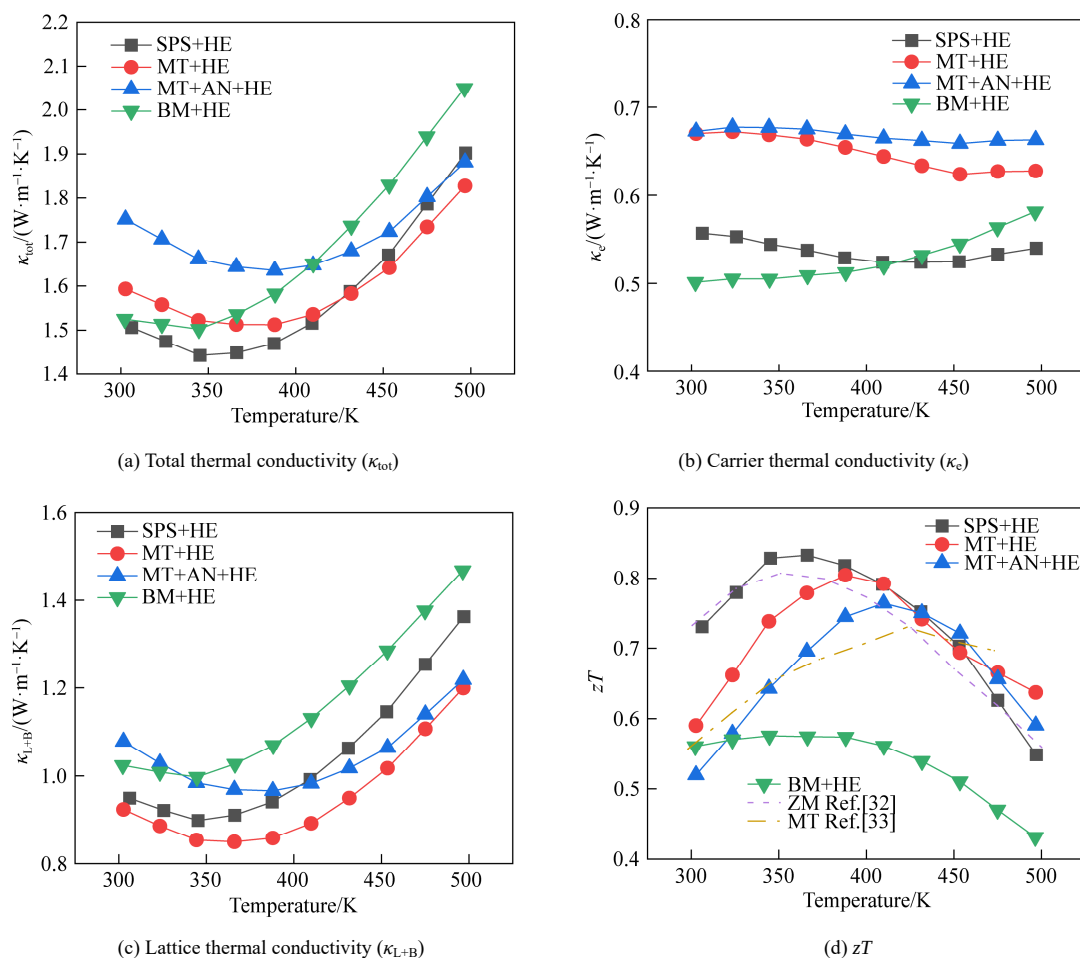


图6 不同热挤压工艺所制备的n型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  样品的热学性能与  $zT$  值  
Fig. 6 Thermal properties and  $zT$  values of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  samples prepared by different processes

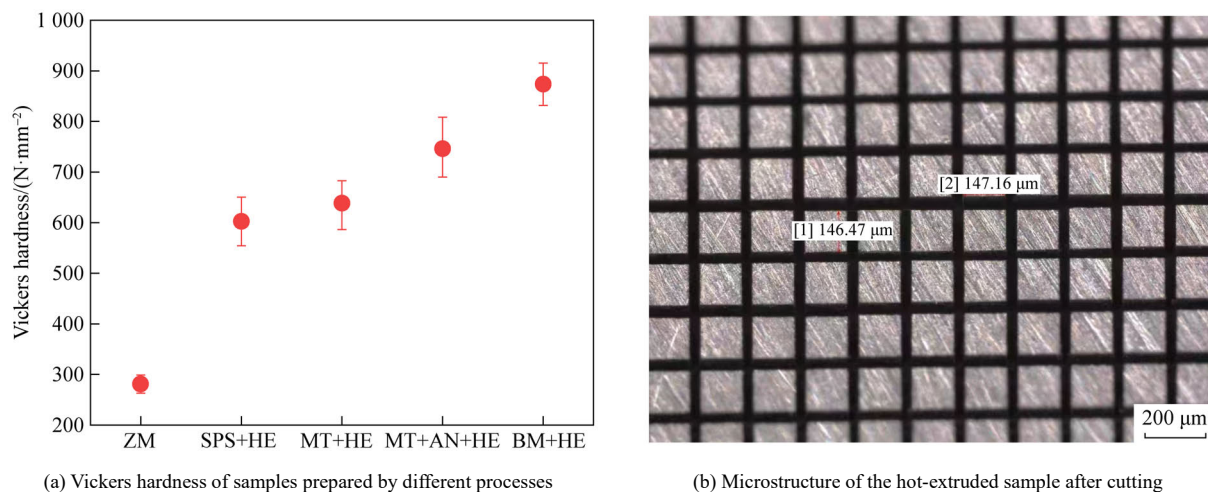


图7 热挤压样品的力学性能及切割后的微观形貌  
Fig. 7 Mechanical properties of the hot extruded samples and the microscopic morphology of the samples after cutting

602.5  $\text{N}/\text{mm}^2$ , 是区熔样品的 2 倍。这主要是由于在热挤压的过程中, 晶粒细化的同时还发生了动态再结晶过程, 从而使得  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的力学性能增强。一般而言, 材料的维氏硬度越高表明材料的机

械加工性能越好, 因此对热挤压样品进行封装切割来检验其机械加工性能。通过划片机将热挤压样品切割成不同尺寸的微型热电臂并通过光学显微镜观察其微观形貌。如图 7b 所示, 热挤压样品可以切割

的最小尺寸达到约 147  $\mu\text{m}$ , 远小于传统区熔样品, 并且切割出来的微型粒子四周保持完整, 没有明显加工缺陷, 成品率高, 这进一步证明了热挤压工艺对材料力学性能的提升。

### 3 结论

首先探索出适用于 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料的最佳热挤压工艺参数: 挤压比为 9:1, 挤压角度为  $30^\circ$ , 挤压温度  $400^\circ\text{C}$ , 挤压速率 0.05 mm/s。然后采用该最佳工艺参数, 在不同工艺条件下热挤压制备了一系列 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  热电材料样品。结果表明, 通过放电等离子烧结结合热挤压 (SPS+HE) 所制备的样品热电性能最高, 在 400 K 时  $zT$  值可达到 0.83, 并且其力学性能显著提升, 维氏硬度可达  $602.5\text{ N/mm}^2$ , 为区熔  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的 2 倍。 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  材料的机械加工性能也随之提升, 采用封装切割工艺可以加工出最小尺寸达到 147  $\mu\text{m}$  的微型热电粒子, 为后续  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基微型热电器件的加工制备提供了材料基础。

#### 参考文献:

- [1] KIM K T, LIM T S, HA G. Improvement in thermoelectric properties of n-type bismuth telluride nanopowders by hydrogen reduction treatment[J]. *Rev Adv Mater Sci*, 2011, 28(2): 196–199.
- [2] TANG H, BAI H, YANG X, et al. Thermal stability and interfacial structure evolution of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based micro thermoelectric devices[J]. *J Alloys Compd*, 2022, 896: 163090.
- [3] GREENAWAY D L, HARBEKE G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys[J]. *J Phys Chem Solids*, 1965, 26(10): 1585–1604.
- [4] NAKAJIMA S. The crystal structure of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ [J]. *J Phys Chem Solids*, 1963, 24(3): 479–485.
- [5] FANG T, LI X, HU C L, et al. Complex band structures and lattice dynamics of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based compounds and solid solutions[J]. *Adv Funct Materials*, 2019, 29(28): 1900677.
- [6] CAI J F, YANG J X, LIU G Q, et al. Boosting the thermoelectric performance of PbSe from the band convergence driven by spin-orbit coupling[J]. *Adv Energy Mater*, 2022, 12(8): 2103287.
- [7] ROWE D M. CRC handbook of thermoelectrics[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.
- [8] YIM W M, ROSI F D. Compound tellurides and their alloys for Peltier cooling—A review[J]. *Solid State Electron*, 1972, 15(10): 1121–1140.
- [9] WANG H X, LUO G Q, TAN C, et al. Phonon engineering for thermoelectric enhancement of p-type bismuth telluride by a hot-pressing texture method[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(28): 31612–31618.
- [10] ZHU Y K, WU P, GUO J, et al. Achieving a fine balance in mechanical properties and thermoelectric performance in commercial  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  materials[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(10): 14994–15002.
- [11] XING T, LIU R H, HAO F, et al. Suppressed intrinsic excitation and enhanced thermoelectric performance in  $\text{Ag}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ [J]. *J Mater Chem C*, 2017, 5(47): 12619–12628.
- [12] PARK M S, KOO H Y, HA G H, et al. Characterization of Bi-Te p-type thermoelectric materials produced by uniaxial and hydrostatic sintering technologies[J]. *J Nanosci Nanotechnol*, 2020, 20(1): 427–432.
- [13] LI C Y, NIU J X, ZHANG J Y, et al. Thermoelectric and mechanical properties of  $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3/\text{SnO}_2$  bulk composites with controllable  $zT$  peak for power generation[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2024, 44(2): 961–969.
- [14] KHAN J S, AKRAM R, ALI SHAH A, et al. Enhanced  $zT$  due to non-stoichiometric induced defects for bismuth telluride thermoelectric materials[J]. *Kuwait J Sci*, 2023, 50(3): 231–237.
- [15] HAO F, XING T, QIU P F, et al. Enhanced thermoelectric performance in n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based alloys via suppressing intrinsic excitation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(25): 21372–21380.
- [16] JAI S C, GROVER K, TOMAR M, et al. Enhancing the thermoelectric performance of bismuth telluride through silver doping[J]. *Indian J Eng Mater Sci*, 2023, 30(5): 685–688.
- [17] MCQUEEN H, CELLIERS O. Application of hot workability studies to extrusion processing: Part II. Microstructural development and extrusion of Al, Al-Mg, and Al-Mg-Mn Alloys[J]. *Can Metall Q*, 1996, 35(4): 305–319.
- [18] LV P H, WANG R C, PENG C Q, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of 2195 Al-Li alloy processed by rapid solidification and thermo-mechanical processing[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 948: 169794.
- [19] JI H C, QIAO J H, KANG N Z, et al. Optimization of hot extrusion process parameters for 7075 aluminum alloy rims based on HyperXtrude[J]. *J Mater Res Technol*, 2023, 25: 4913–4928.
- [20] MIURA S, SATO Y, FUKUDA K, et al. Texture and thermoelectric properties of hot-extruded  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  compound[J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 277(1/2): 244–249.
- [21] LIM S S, JUNG S J, KIM B K, et al. Combined hot extrusion and spark plasma sintering method for producing highly textured thermoelectric  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloys[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2020, 40(8): 3042–3048.
- [22] LIU X S, XING T, DENG T T, et al. Weak donor-like effect to enhance the thermoelectric performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  near room temperature[J]. *Funct Mater Lett*, 2022, 15(2): 2251016.
- [23] JUNG S J, LEE B H, KIM B K, et al. Impurity-free, mechanical doping for the reproducible fabrication of the reliable n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric alloys[J]. *Acta Mater*, 2018, 150: 153–160.
- [24] LU T B, WANG B Y, LI G D, et al. Synergistically enhanced thermoelectric and mechanical performance of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via industrial scalable hot extrusion method for cooling and power generation applications[J]. *Mater Today Phys*, 2023, 32: 101035.
- [25] LIU X S, XING T, QIU P F, et al. Suppressing the donor-like effect via fast extrusion engineering for high thermoelectric performance of polycrystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$ [J]. *J Materiomics*, 2023, 9(2): 345–352.
- [26] JUNG S J, LIM S S, LEE B H, et al. Study of the relationship between process parameters, volatility of Te, and physical properties in n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based alloys for the reproducible fabrication of high-performance thermoelectric materials[J]. *J Alloys Compd*, 2023, 937: 168476.
- [27] ZHANG Y, XU G, NOZARIASBMARZ A, et al. Thermoelectric cooling performance enhancement in BiSeTe alloy by microstructure

- modulation via hot extrusion[J]. *Small Sci*, 2024, 4(2): 2300245.
- [28] CHO H, YUN J H, BACK S Y, et al. Superior thermoelectric cooling performance by suppressing bipolar diffusion effect and enhancing anisotropic texture in p-/n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  based compounds[J]. *J Alloys Compd*, 2021, 888: 161572.
- [29] HU X M, FAN X A, FENG B, et al. Decoupling Seebeck coefficient and resistivity, and simultaneously optimizing thermoelectric and mechanical performances for n-type  $\text{BiTeSe}$  alloy by multi-pass equal channel angular extrusion[J]. *Mater Sci Eng B*, 2021, 263: 114846.
- [30] LAVRENTEV M G, BUBLIK V T, MILOVICH F O, et al. Regularities of structure formation in 30 mm rods of thermoelectric material during hot extrusion[J]. *Materials*, 2021, 14(22): 7059.
- [31] YANG J Y, CHEN R G, FAN X A, et al. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n-type bismuth telluride based materials by hot extrusion[J]. *J Alloys Compd*, 2007, 429(1/2): 156–162.
- [32] JIANG J, CHEN L D, BAI S Q, et al. Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  by spark plasma sintering[J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, 117(3): 334–338.
- [33] DUAN X K, HU K G, DING S F, et al. Enhanced thermoelectric properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  by indium and sodium co-doping[J]. *Funct Mater Lett*, 2015, 8(1): 1550008.

## Effect of Hot Extrusion Processes on the Thermoelectric and Mechanical Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Materials

LI Quan<sup>1,2</sup>, XING Tong<sup>2</sup>, LI Xiaoya<sup>2</sup>, QIU Pengfei<sup>2</sup>, SHI Xun<sup>2</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

### Extended Abstract

**Introduction**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based alloys are the most well-known thermoelectric materials for room-temperature applications. The existing  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials produced commercially are prepared by a zone melting method, resulting in highly oriented materials with high thermoelectric properties. However, the ingots produced by the zone melting method are prone to disintegration due to the weak van der Waals forces between the layers of Te atoms, leading to the poor mechanical properties and the proclivity for fracture during processing and practical applications. It is thus important to improve the mechanical properties and machinability of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based materials with the excellent thermoelectric properties. This work was to prepare a n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thermoelectric material via spark plasma sintering combined with hot extrusion (SPS+HE). The parameters affecting hot extrusion process and preparation of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  materials under different process conditions were optimized, and the thermoelectric performance and mechanical properties were investigated. In addition, the machinability of the extruded  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  material was also analyzed.

**Methods** The commercial zone-melting crystal rods were pulverized and sintered via spark plasma sintering (SPS) at 350 °C and 20 MPa for 5 min. The ingot was then put into a hot extrusion mold, and treated at 390–550 °C, extrusion speed of 0.05–0.50 mm/s, extrusion ratio of 9:1, and extrusion angle of 30°. Under the determined hot extrusion parameters, n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  materials were prepared by different processes, i.e., the raw materials were ground for 1 h and then sintered by SPS and subsequent hot extrusion (HE); the raw materials were melted at 700 °C for 5 h and then cold-pressed (MT), and sintered by subsequent hot extrusion (HE); the raw materials were melted and cold-pressed, followed by annealing and hot extrusion (MT+AN+HE); and the raw materials were ground for 1.5 h and cold-pressed, followed by hot extrusion (BM+HE). The phase structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD, D8 Advance, Bruker Co. Ltd., USA) at room temperature. The microstructure and fracture morphology were determined by scanning electron microscopy (SEM, Supra 55, ZEISS Co., Germany). The electrical conductivity and the Seebeck coefficient were measured by ZEM-3 (ULVAC Co. Ltd., Japan). The thermal diffusivity ( $\lambda$ ) was measured by a laser flash method (LFA457, Netzsch Co., Germany). The thermal conductivity was calculated according to  $\kappa = \lambda \rho C_p$ , where  $C_p$  was the heat capacity according to the Neumann-Kopp rule, and the density  $\rho$  was measured based on the Archimedes principle.

**Results and discussion** The results show that n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thermoelectric materials can be prepared under optimum process conditions (i.e., extrusion temperature of 400 °C and extrusion speed of 0.05 mm/s). The XRD patterns of all the hot-extruded samples agree well with a rhombohedral structure (JCPDS 50–0954) of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . No impurity peaks appear. The SEM images reveal that Bi, Te, and Se are homogeneously distributed in the materials without any impurity phases. The electrical conductivity  $\sigma$  of all the samples decreases with increasing temperature, having a metallic conduction behavior. The  $\sigma$  of the MT+AN+HE sample is the maximum value of  $1.4 \times 10^5$  S/m. All the samples have negative Seebeck coefficients  $S$ , indicating that electrons are the major charge carriers. The  $S$  of the SPS+HE sample is the maximum value of 191.0  $\mu\text{V/K}$ . At 300 K, the SPS+HE sample has the maximum power factor PF of 37.0  $\mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ . However, the PF of the material gradually decreases with the increase of temperature, which is consistent with the change of electrical conductivity and Seebeck coefficient due to the intrinsic excitation. The lattice thermal conductivity of MT+HE sample is the minimum value (i.e., 0.9  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ). The maximum  $zT$  value reaches 0.83 at 400 K for

SPS+HE sample and its Vickers hardness is  $602.5 \text{ N/mm}^2$ , which is twice greater than that of the zone-melting sample. This is mainly due to the dynamic recrystallization process of grain refinement during the hot extrusion process. The machinability of the extruded  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  material are improved. The thermoelectric micron-sized particles with a minimum size of  $147 \mu\text{m}$  can be achieved, providing a promising material for the development of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric micro-devices.

**Conclusions** The optimal hot extrusion process parameters for n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thermoelectric materials were obtained (*i.e.*, extrusion ratio 9:1, extrusion angle  $30^\circ$ , extrusion temperature 400 K and extrusion speed  $0.05 \text{ mm/s}$ ). A series of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  thermoelectric material samples were prepared *via* hot extrusion under the optimum process conditions. The  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  sample prepared by SPS and subsequent hot extrusion (SPS+HE) had the maximum  $zT$  value 0.83 at 400 K, and its mechanical properties were improved. The Vickers hardness of the SPS+HE sample could reach  $602.5 \text{ N/mm}^2$ , which was twice greater than that of the zone-melting  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  material. In addition, the machining performance was also improved, and the thermoelectric micron-sized particles with the minimum size of  $147 \mu\text{m}$  could be machined for the extruded  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  sample, providing a promising material for the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric micro-devices.

**Keywords** thermoelectric materials; bismuth telluride; hot extrusion; thermoelectric performance; mechanical property