

区熔 n 型 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.70}\text{Se}_{0.30}$ 热电材料均匀性研究

吴明轩^{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}

(1. 武汉理工大学襄阳示范区 湖北隆中实验室, 襄阳 441000; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 区熔制备技术是商业化制备 Bi_2Te_3 基热电材料的重要方法, 区熔纯化过程受材料分凝的影响, 但迄今为止, 区熔工艺对 Bi_2Te_3 基材料分凝机制影响的研究尚未形成统一认识, 特别是材料组元增加后会显著影响分凝过程和均匀性。本研究以 n 型 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 材料为研究对象, 采用熔融-区熔-退火工艺, 系统探讨了区熔温度对材料组成和热电性能均匀性的影响规律, 发现区熔温度对棒材均匀性有很大影响, 轴向组成分凝是影响其均匀性的重要因素, 在高压区熔温度(≥ 988 K)下, 棒材顶部出现了 Bi_2Te_3 富集相的分凝, 这种组成分凝现象导致材料热电性能的均匀性变差。区熔温度为 988 和 1003 K 样品的室温 ZT 在不同区域(中心顶部、边缘顶部(ET)、中心底部、边缘底部)最大差异达到了 31.5%和 28.6%。降低区熔温度至 958 K 显著抑制了 Bi_2Te_3 富集相分凝, 制备得到具有优异热电性能和均匀性的圆柱型锭体(内径 16 mm, 高 55 mm), 样品不同区域的室温 ZT 最大差异仅为 14%, 并且 958 K-ET 样品在 350 K 下获得最大 ZT 为 1.05。本研究揭示了区熔温度对多组元 n 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 基材料组成成分及热电性能均匀性的调控机制, 为制备具有优异均匀性的高性能热电材料提供了重要指导。

关 键 词: n 型碲化铋; 区熔工艺; 均匀性; 热电性能

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1252-09

Homogeneity of Zone-melted n-type $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.70}\text{Se}_{0.30}$ Thermoelectric Material

WU Mingxuan^{1,2}, LI Junjie^{1,2}, CHEN Shuo^{1,2}, YAN Yonggao^{1,2},
SU Xianli^{1,2}, ZHANG Qingjie², TANG Xinfeng^{1,2}

(1. Longzhong Laboratory in Hubei Province Xiangyang Demonstration Zone of Wuhan University of Technology, Xiangyang 441000, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: Zone melting technique is an important method for commercial preparation of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials. The zone melting purification process is affected by segregation of materials. However, so far, the effect of zone melting process on the segregation mechanism of Bi_2Te_3 -based materials has not yet formed unified understanding. In particular, increase of material components significantly affects the segregation process

收稿日期: 2025-02-07; 收到修改稿日期: 2025-05-14; 网络出版日期: 2025-06-05

基金项目: 国家重点研发计划 (2024YFF0505900); 国家自然科学基金(W2412066)

National Key Research and Development Program (2024YFF0505900); National Natural Science Foundation of China (W2412066)

作者简介: 吴明轩(2000—), 男, 硕士研究生. E-mail: krenwu_u@whut.edu.cn

WU Mingxuan (2000—), male, Master candidate. E-mail: krenwu_u@whut.edu.cn

通信作者: 苏贤礼, 研究员. E-mail: suxianli@whut.edu.cn; 李珺杰, 实验师. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

SU Xianli, professor. E-mail: suxianli@whut.edu.cn; LI Junjie, lecturer. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

and uniformity. In this study, n-type $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ material was used as the research object, and the melting-zone melting-annealing process was used to systematically explore the influence of zone melting temperature on the composition and uniformity of thermoelectric performance. It was found that the zone melting temperature had a great influence on uniformity of the ingot, and the axial composition segregation was an important factor affecting its uniformity. At high zone melting temperature (≥ 988 K), the segregation of Bi_2Te_3 -rich phase appeared at the top of the ingot, which made the poor uniformity of thermoelectric properties of the material. The maximum difference of ZT at room temperature in different regions (center top, edge top (ET), center bottom, edge bottom) of samples with zone melting temperatures of 988 and 1003 K reached 31.5% and 28.6%, respectively. Reducing the zone melting temperature to 958 K significantly inhibited the segregation of Bi_2Te_3 -enriched phase, and a cylindrical ingot (inner diameter of 16 mm, height of 55 mm) with excellent thermoelectric properties and uniformity was prepared. The maximum difference of ZT at room temperature in different regions was only 14%, and the maximum ZT of 958 K-ET sample was 1.05 at 350 K. This study reveals the regulation mechanism of zone melting temperature on the composition and thermoelectric performance uniformity of multi-component n-type (Bi, Sb) $_2$ (Te, Se) $_3$ -based materials, which provides important guidance for the preparation of high-performance thermoelectric materials with excellent uniformity.

Key words: n-type bismuth telluride; zone melting process; homogeneity; thermoelectric property

热电转换技术是利用材料的 Seebeck 效应和 Peltier 效应实现热能与电能直接相互转化的新能源技术^[1-4]。它具有无传动部件、无噪声、体积小、响应快和性能可靠等显著优势,可以用于工业废热回收利用、微小温差发电以及微区温度精确控制等多个领域^[5-9]。在光通信、航空航天、红外探测器、激光器等领域具有不可替代的重要应用^[8-12]。

热电材料的性能通常由无量纲优值 ZT 来衡量, $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ ^[13-18]。其中, S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, T 为热力学温度, κ 为总热导率。理想的热电材料需要同时具有高的功率因子 $PF (PF = S^2 \sigma)$ 和尽可能低的热导率^[19-25]。然而, 这些物理参数之间相互作用、相互耦合, 给提升材料的热电性能带来了巨大挑战。

Bi_2Te_3 基热电材料在室温附近具有优异的热电性能, 是目前唯一大规模商业化应用的热电材料体系^[26-31]。 Bi_2Te_3 基合金为三方晶系, 属 $R\bar{3}m$ 空间群, 呈典型的五原子层层状结构, 其中 Bi 和 Te 层以 “— $\text{Te}^{(1)}$ —Bi— $\text{Te}^{(2)}$ —Bi— $\text{Te}^{(1)}$ —” 形式交替堆叠, 并沿着 c 轴方向重复^[31-33]。 Bi_2Te_3 基材料的这种结构特征导致材料在电热输运性能方面表现出明显的各向异性, 沿着层内方向表现出优异的热电性能^[34-35]。因此, 制备具有类似单晶取向特征的 Bi_2Te_3 基材料是获得高热电性能的关键。

目前大规模商业化应用的 Bi_2Te_3 基材料主要采用区域熔炼技术制备。它主要是利用杂质在固相和熔体中的溶解度差异来获得组成均匀、高度取向的

材料, 具有工艺简单、适合大规模生产等优势。在前期的研究中, 研究者围绕区熔 Bi_2Te_3 基材料的热电性能开展了大量研究^[36-40], 通过掺杂或者固溶使材料获得较高的 ZT 。为了实现 Bi_2Te_3 基材料的大规模应用, 除了获得高的热电性能外, 材料的均匀性也至关重要。在区熔过程中, 杂质元素在固相和液相中的溶解度与熔体的温度和冷却速度密切相关, 这些都会影响溶质的分凝过程, 进而影响区熔锭体的均匀性。Ha 等^[41]研究表明, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 棒材在区熔温度为 1123 K 时, 由于 Te 含量沿棒材生长方向先增加后减少, 其 ZT 自下而上呈现相同的趋势, 棒材中部的 ZT 最大。而 Kim 等^[42]的研究则认为, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 棒材轴向上的组分不均匀是由 Bi_2Te_3 分凝造成。Perrin 等^[43]以 Br 作为掺杂剂制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 样品, 发现 Br 的分凝效应较弱, 分凝系数仅为 1.1, Br 含量在棒材轴向上不同位置的变化不大, 对热电性能均匀性影响较小。而 Kavei 等^[44]发现, 掺杂 CdCl_2 或 CdBr_2 的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ 材料在区熔过程中卤素分凝导致棒材轴向性能出现显著差异。Chen 等^[45]通过区熔仿真模拟与实验研究, 发现不同的区熔温度和速度会显著改变 Bi_2Te_3 固液界面的形状, 温度较高会导致固液界面趋于凹型, 而温度较低形成的接近平面或略呈凸形的界面有助于形成细小等轴晶, 组织更均匀。Kavei 等^[46]发现区熔速率对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 晶棒的均匀性具有重要影响, 当区熔速率较低 (6 mm/h) 时, Te 元素发生严重的轴向分

凝,而当区熔速率提高至 30 mm/h 时,组分分凝现象得到明显抑制。Xia 等^[47]通过宏观-微观耦合模拟发现,对于 $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ 材料,当区熔温度固定为 953 K、区熔速率低于 20 mm/h 以下时,区熔温度和速率对熔区长度和界面曲率影响较小。这些研究进展表明,优化区熔工艺能够有效提升 Bi_2Te_3 材料组分和热电性能的均匀性。尽管已有诸多研究关注区熔材料的均匀性问题,但由于不同研究中化学组分、样品尺寸和工艺参数的差异,材料内部元素的分凝过程很难形成统一的认识。此外,大多数研究^[41-47]主要集中在三元组成 Bi_2Te_3 基($(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 等)热电材料的区熔工艺与均匀性方面,实际上大量研究^[48-53]表明在三元组成基础上,如在 p 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 中适当固溶 Se, 或者在 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 中适当固溶 Sb 的四元组成,可以显著提升材料的热电性能。组分的复杂性会显著影响材料在区熔过程中的分凝过程和均匀性,但迄今为止关于四元组成 Bi_2Te_3 基热电材料的均匀性研究较少。

本研究采用熔融-区熔-退火工艺制备了 Br 掺杂四元 n 型 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 材料,系统研究了区熔温度对材料区熔过程中分凝和均匀性的影响规律,研究了元素分凝效应与化学组分和热电性能均匀性之间的关系,确定了不同富集相形成的温度条件,从而系统分析了区熔温度对多元 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 体系均匀性的影响机制。本研究揭示了区熔温度这一关键参量对材料热电均匀性的调控机理,为均匀区熔棒材的制备提供了优化的工艺参数。

1 实验方法

1.1 样品的制备

通过熔融-区熔-退火工艺制备本研究所需要的材料。首先,按照 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 的化学计量比称量高纯度的 Bi 块、Sb 块、Te 块、Se 粒、 C_6Br_6 粉末,并将其装入 $\phi 16\text{ mm}$ 的石英玻璃区熔管中真空密封。随后,将密封的石英玻璃管放入摇摆熔融炉中,升温至 1123 K 进行摇摆熔融,摇摆速率为 $48\text{ (}^\circ\text{)/min}$,保温 5 h 后快速淬火,冷却至室温。将淬火后的石英管置于区熔炉中,按不同的区熔温度(958、973、988、1003 K)以及 15 mm/h 的提拉速率进行区熔。最后,区熔后的锭体在 653 K 下退火 48 h。退火完成后,采用金刚石线切割机将具有尖端的柱体铸锭切割成所需的形状和尺寸,用于后续的性能测试和表征。样品的切割示意图如图 1 所示,其中 TOP 和 BOTTOM 样品分别位于距离棒材最顶端

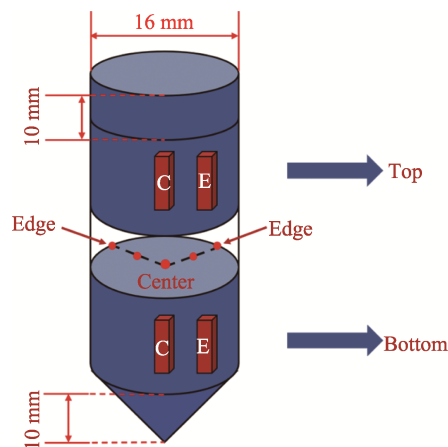


图 1 测试样品在区熔棒材中的位置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of positions of the test samples in the zone melting bar

和最底端 10 mm 处, 11 mm 长的圆柱形锭体, 后续样品按区熔温度(958、973、988、1003 K)-样品区域(CB, CT, EB, ET)的方式进行命名, 其中 CB、CT、EB、ET 分别表示中心底部(Center-Bottom)、中心顶部(Center-Top)、边缘底部(Edge-Bottom)、边缘顶部(Edge-Top)。例如: 区熔温度为 958 K 的中心顶部样品命名为 958 K-CT。对于电子探针微区分析, 径向上选用 Top 与 Bottom 区域样品, 按照图示边缘到中心、再到边缘的红色位点进行表征。

1.2 样品的物相组成和微结构表征

样品的物相组成通过粉末 X 射线衍射分析仪(PANalytical-Empryan; $\text{CuK}\alpha$, 荷兰)进行表征。样品的组成成分和元素分布通过场发射电子探针显微分析和能量色散光谱(EPMA, JXA-8530F Plus, JEOL, 日本)进行表征。样品自由断裂截面的微观形貌使用场发射扫描电镜(FESEM, Hitachi SU-8020, 日本)进行观察。

1.3 热电性能测试

考虑到材料的各向异性, 在无特别说明的情况下, 本研究中所有热电性能测试均沿着提拉方向进行。通过塞贝克系数测试仪(ZEM-3, Ulvac Riko, 日本)在氦气气氛下, 采用四探针法测量样品的 σ 和 Seebeck 系数(300~550 K)。样品的热导率根据公式 $\kappa = \rho D C_p$ 计算得到, 其中 ρ 为样品的密度, 采用阿基米德排水法测定; D 为样品的热扩散系数, 通过闪射法导热仪(LFA-467, Netzsch, 德国)在氩气气氛下采用激光微扰法测定; C_p 为样品的热容, 采用 Dulong-Petit 定律计算得到。样品的室温霍尔系数 R_H 采用四探针法通过物理性质测量系统(PPMS, Quantum Design, San Diego, CA, 美国)测量后计算得到, 载流子浓度(n_e)和载流子迁移率(μ)分别通过

公式 $n_e=1/(eR_H)$ 和 $\mu=\sigma/(n_e \cdot e)$ 计算得到, 其中 e 为元电荷电量, σ 为样品的电导率。

2 结果与讨论

2.1 区熔温度对区熔棒材不同区域电输运性能的影响规律

区熔温度对 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 材料沿轴向分布的电输运性能有明显影响。如图 2 所示, 在高区熔温度下(988 和 1003 K), 分凝效应导致材料热电性能不均匀。例如 988 K-CT 样品的室温 σ 为 $8.54 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 较 988 K-CB 样品的 $1.11 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 下降了 30%, 两者的 PF 分别为 34.6 和 $46.4 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 差异达 34%。同时, 1003 K 下样品 σ 进一步劣化, 各区域室温 σ 均小于 $9 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 且室温 PF 分布仍不均匀, $\Delta\text{PF}_{\max}$ 达到了 28%。当区熔温度降至 973 和

958 K 时, 材料表现出优异的均匀性, 尤其是 958 K 时样品性能最佳。958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温 σ 分别为 1.11×10^5 和 $1.09 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温 σ 分别为 1.04×10^5 和 $1.14 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。不同区域样品室温 σ 的最大差异仅为 $1 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 相差约 9%。958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温 S 分别为 -186 和 $-195 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温 S 分别为 -195 和 $-199 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 最大差异仅为 $13 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差约 6.9%。958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温 PF 分别为 38.5 和 $41.6 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温 PF 分别为 39.6 和 $45.4 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 在不同区域的最大差异仅为 $6.8 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 相差 17.8%。同时, 973 K 样品各区域的 σ 与 PF 差异也分别控制在 18% 和 19.7% 以内。这表明在低区熔温度下, 样品的电性能差异较小且性能表现较均匀。

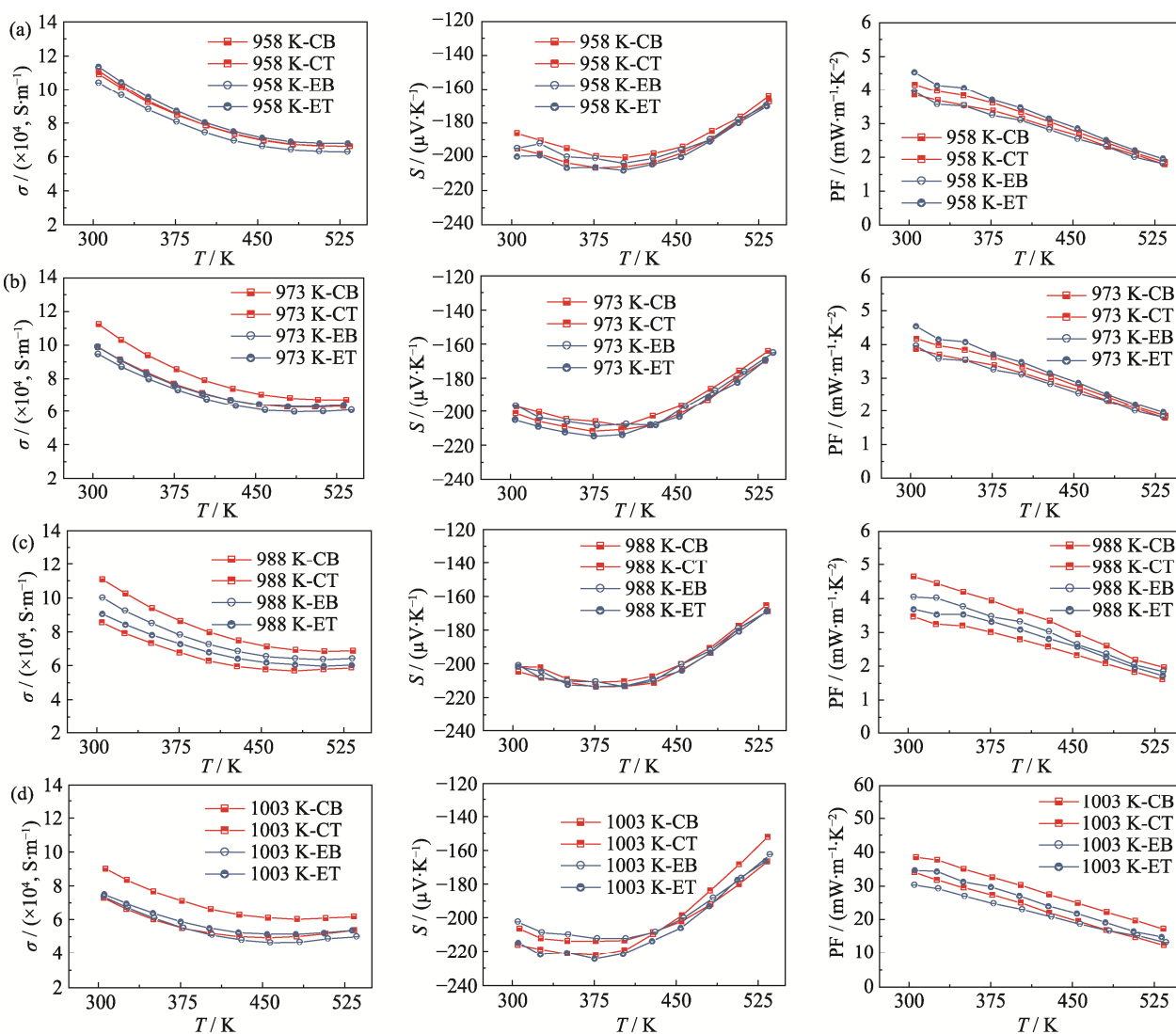


图 2 (a) 958、(b) 973、(c) 988 和 (d) 1003 K 区熔温度制备的 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 不同区域样品的 σ 、 S 和 PF

Fig. 2 σ , S and PF of different regions in $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ with zone melting temperatures of (a) 958, (b) 973, (c) 988, and (d) 1003 K

综上,随着区熔温度升高,材料不同区域间的 σ 、 S 和 PF 差异显著增大,均匀性下降。958~973 K的低区熔温度有助于材料电输运性能保持较好的均匀性,而高于988 K的区熔温度会显著破坏材料的电性能均匀性。 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品的室温 σ 、 S 和 PF 具体见补充材料 S1。

2.2 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品的热输运性能和 ZT

图 3 为不同区熔温度下制备的 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品在不同区域的热输运性能和 ZT 。在958和973 K的区熔温度下,各区域样品室温 κ 的最大差异仅为4.5%和1.6%;更高区熔温度的988和1003 K样品,最大差异也仅为3.2%和5.9%,表明区熔温度对 κ 均匀性的影响较小。各区域样品室温下的晶格热导率和双极热导率之和($\kappa_L+\kappa_b$)的差异在低区熔温度时小于10%,高区熔温度时约为10%,差异较小。然而相比于低区熔温度样品,不同区域样品的 ZT 在高区熔温度下差异显著增大,958 K-CB和958 K-CT样品的室温 ZT 分别为0.86和0.89,958 K-EB和958 K-ET分别为0.88和0.98。不同区域的室温 ZT 最大差异为0.12,仅相差14%。而988 K-CB和988 K-CT样品的室温 ZT 分别为0.96和0.73,988 K-EB和988 K-ET样品分别为0.76和0.86。不同区域的室温 ZT 最大差异为0.23,相差达到31.5%。这主要是因为低区熔温度样品电输运性能的均匀性优于高区熔样品,说明降低区熔温度可显著提高各区域 ZT 的均匀性。

整体而言,如表 S1 和补充材料 S2 中具体数据所示,区熔温度对样品在不同区域的 κ 的均匀性影

响较小,但区熔温度为958 K样品的 κ 明显低于其他区熔温度样品,在375 K时,958 K-EB样品的 κ 最低,为 $1.28 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。区熔温度对样品不同区域的 $\kappa_L+\kappa_b$ 均匀性的影响较小。其中,在350 K时,958 K-EB样品的 $\kappa_L+\kappa_b$ 最小,仅为 $0.74 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。同时,958 K样品的 ZT 表现出良好的均匀性,各区域 $ZT_{\max}$ 均在1附近,在350 K时,958 K-ET样品的 $ZT_{\max}$ 达到1.05。

2.3 区熔温度对区熔棒材不同区域电输运性能的影响机制

为了进一步探究区熔温度对区熔棒材不同区域电输运性能的影响机制,本研究首先分析了材料的物相组成,对不同区熔温度(958、973、988、1003 K)制备的 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品的不同区域(中心底部、中心顶部、边缘底部、边缘顶部)进行了粉末X射线衍射(XRD)表征分析。如图4(a)所示,所有样品的粉末XRD峰均与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的标准卡片(JCPDS#00-050-0954)相匹配,未观察到第二相的衍射杂峰。这表明在XRD的检测极限范围内,所有样品均为单相 Bi_2Te_3 基化合物。同时,图 S2 中背散射电子图像和元素分布图中均显示元素分布均匀,进一步表明样品为单相化合物。图4(b)为样品在 $2\theta=27.5^\circ\sim 28.5^\circ$ 区域的XRD图谱。同一区熔温度制备的样品在不同区域的XRD图谱有所不同,在区熔温度为973、988和1003 K的样品中,与样品顶部区域的(015)特征峰峰位相比,底部区域的衍射峰峰位向高角度偏移,而958 K区熔制备的样品中底部区域和顶部区域的(015)衍射峰几乎没有偏移。底部与顶部区域衍射峰峰位的区别也反映了样品

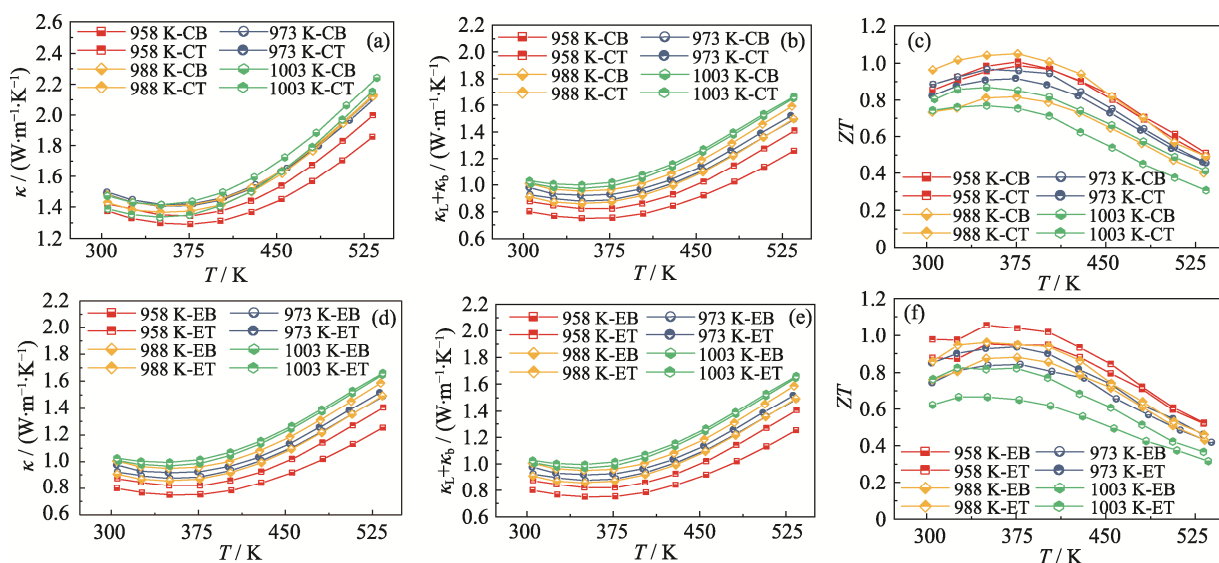


图 3 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品的(a, d)热导率 κ , (b, e) $\kappa_L+\kappa_b$ 和(c, f) ZT
Fig.3 (a, d) Thermal conductivities κ , (b, e) $\kappa_L+\kappa_b$ and (c, f) ZT of $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ samples

晶胞参数的差异, 这可能是底部和顶部区域的组成差异造成的, 说明区熔温度对材料轴向组成分布均匀性产生了重要影响。另外, 区熔样品的形貌特征如图 S1 所示, 呈现典型的层状结构, 其原子密排的 ab 面沿着提拉方向生长。

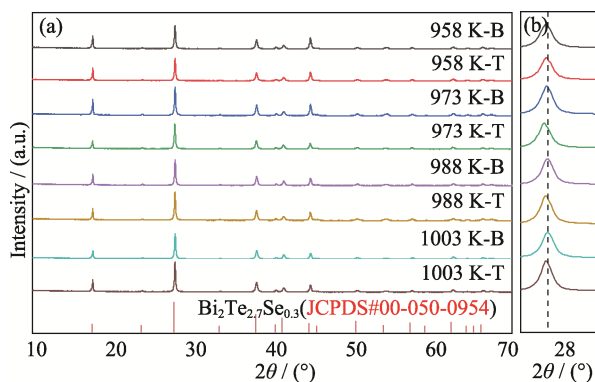


图 4 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ samples (a) $2\theta=10^\circ\text{--}70^\circ$; (b) $2\theta=27.5^\circ\text{--}28.5^\circ$

为了进一步验证上述猜想, 采用电子探针分析了样品不同区域的组成。如图 5 所示, 在 958~1003 K 区熔温度范围内, 各样品径向(中心到边缘)方向的 Bi/Sb 和 Te/Se 原子比变化幅度均在 3% 以内, 未出现明显的成分梯度。这说明通过本研究实验方法制备的区熔棒材在径向上具有较好的均匀性。因此,

样品电热输运性能的变化可能主要归因于轴向(底部到顶部)的化学组分分凝。

样品轴向上化学组分变化的分析表明, 不同区熔温度的样品在不同区域的 Bi/Sb 和 Te/Se 原子比存在显著差异。对于区熔温度为 958 和 973 K 的样品, Bi/Sb 和 Te/Se 相对含量在不同区域的分布基本一致, 未观察到明显的元素分凝现象。区熔温度升高至 988 K 及以上时, 顶部与底部样品表现出显著的组分分凝。以 1003 K 样品为例, 其顶部区域 Bi/Sb 比底部区域高出约 7.5%, Te/Se 比底部区域高出约 12%, 这表明棒材沿轴向从底部到顶部形成了显著的成分梯度, 底部富集熔点较高的 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 相(Sb、Se 含量相对较高, Bi、Te 含量较低), 而顶部富集低熔点的 Bi_2Te_3 相(Bi、Te 含量相对高, Sb、Se 含量低)。由于 Bi_2Te_3 组分在固相中的溶解度小于熔体, 当温度较高时, 低熔点的 Bi_2Te_3 容易随熔体提拉至顶部并优先析出; 相反, 高熔点、富含 Sb 和 Se 的组分更倾向于滞留在棒材底部。这与前文中的 XRD 分析结果一致, 底部与顶部区域衍射峰峰位的差异可能是由底部区域 Se 含量较高(替代部分 Te 位置)所致, 较小半径的 Se 原子使晶格收缩, 从而引起衍射峰角度偏移。这一结果表明, 不同区熔温度下材料轴向成分的差异导致晶格参数发生了变化。

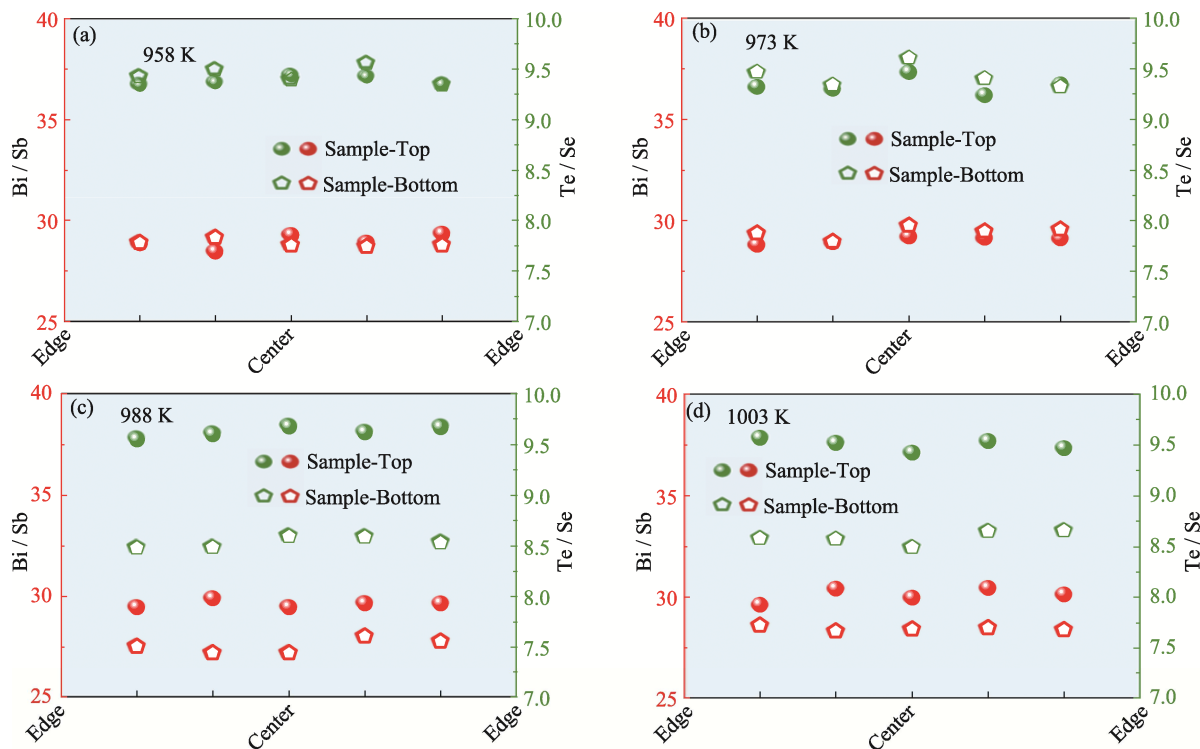


图 5 不同区熔温度制备的 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 不同区域样品的 Bi/Sb 和 Te/Se 变化趋势

Fig. 5 Variation trends of Bi/Sb and Te/Se of different regions in $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ samples prepared under different zone melting temperatures

Colorful figures are available on website

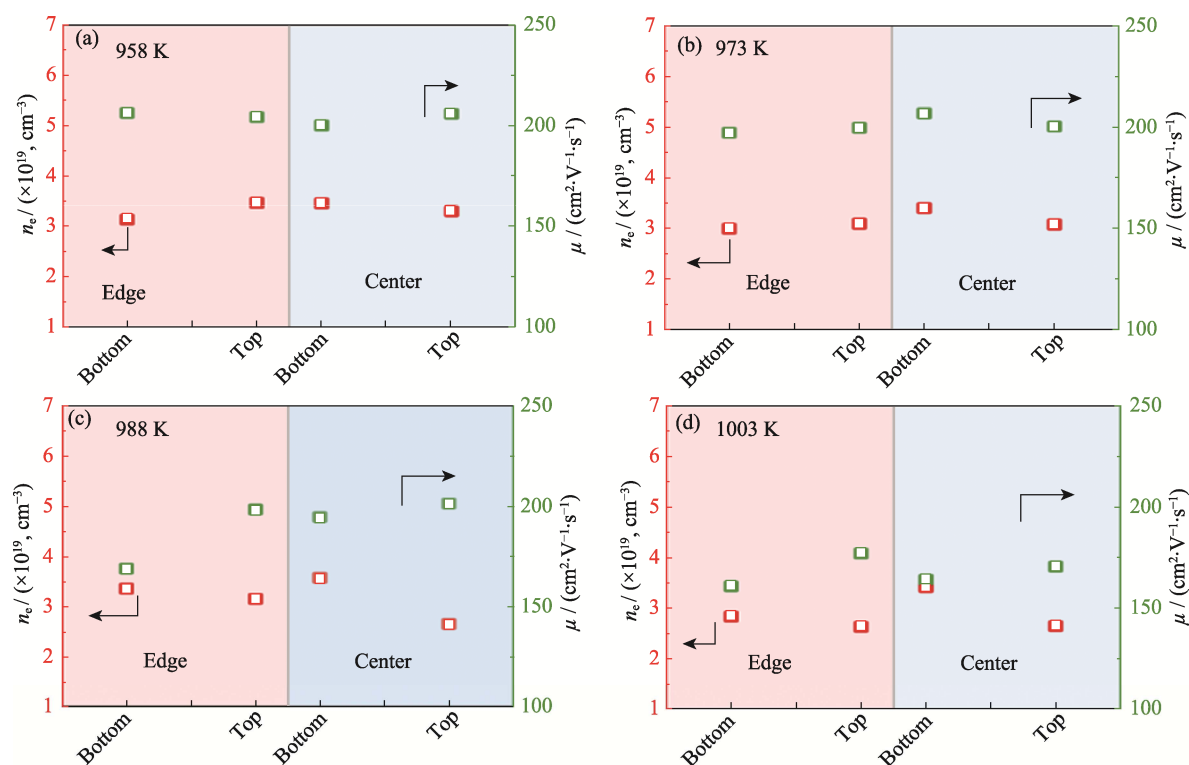


图 6 不同区熔温度制备的 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 不同区域样品的 n_e 和 μ

Fig. 6 n_e and μ of different regions in $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ samples prepared under different zone melting temperatures

轴向分凝结果同样解释了高区熔温度样品中顶部和底部性能的差异。为进一步分析材料内部化学组分变化对材料输运性能的影响,本研究测试了不同区熔温度样品在不同区域的 n_e 和 μ 。如图 6(a, b) 所示, 958 和 973 K 样品不同区域的 n_e 和 μ 在测量误差范围内基本一致, 与前述低区熔温度下电输运性能较为均匀的结果一致。具体而言, 958 K 样品的 n_e 在 $3.15 \times 10^{19} \sim 3.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 范围内波动, μ 在 $200.22 \sim 206.38 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内波动; 973 K 样品的 n_e 在 $3.00 \times 10^{19} \sim 3.39 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 范围内波动, μ 在 $197.05 \sim 206.63 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内波动。这表明材料在 958 和 973 K 条件下均匀性良好, 与 EPMA 表征的结果一致。

而在 988 和 1003 K 样品中, 如图 6(c, d) 所示, 不论中心还是边缘位置, 底部样品的 n_e 均明显高于顶部区域, 而顶部区域的 μ 又显著高于底部。例如, 988 K 样品的 n_e 在 $2.65 \times 10^{19} \sim 3.56 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 范围内波动, μ 在 $168.80 \sim 201.09 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内波动。这种现象主要是由于在高区熔温度下, 材料化学组分的轴向成分差异较大, 棒材底端主要以 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 富集相的形式存在, 而顶端主要以 Bi_2Te_3 富集相的形式存在。研究发现, 与 p 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 相比, n 型 Bi_2Se_3 和 Bi_2Te_3 形成合金时, 电负性更强的 Se 原子优先占据 $\text{Te}^{(2)}$ 位点, 显著抑制了 Bi 置换 Te 位的反位缺陷^[54-55]。因此, 棒材底端

空穴浓度降低, 电子浓度增大, 从而提高了材料的 σ 。如图 2(c) 所示, 988 K-CB 与 988 K-EB 样品的 σ 分别为 1.11×10^5 和 $9.98 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 显著高于 988 K-CT 与 988 K-ET 样品的 8.54×10^4 和 $9.05 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 不同区域的室温 σ 差异达到了 30%。而 σ 的显著差异也使得 988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温 PF 差异达到了 34%。最终, 轴向上 n_e 与 μ 的差异使得 988 和 1003 K 样品的室温下 ZT 在不同区域的最大差异分别达到了 0.23 和 0.17, 相差 31.5% 和 28.6%, 较 958 K 低区熔温度样品的热电性能均匀性劣化了近 1 倍以上。

综上所述, 区熔温度升高显著加剧了材料内部化学组分分凝, 表现为低熔点的 Bi_2Te_3 相富集于棒材顶部, 而高熔点的 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 相则主要集中在底部区域。这种轴向成分的不均匀性直接导致了高区熔温度样品在不同区域的 σ 、 S 和 PF 出现明显差异, 均匀性显著下降。相比之下, 在 958~973 K 低区熔温度范围内, 材料内部成分分布更为均匀, 电热输运参数在不同区域之间波动较小, 展现出更优的性能均匀性。因此, 优化区熔温度对获得高性能的均匀热电材料具有关键作用。

3 结论

本研究系统研究了区熔温度对材料均匀性的影

响规律, 探讨了区熔 n 型 Bi_2Te_3 基材料中的分凝机制, 对于所制备的内径为 16 mm、高为 55 mm 的 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 区熔棒材, 区熔温度对径向均匀性影响不大, 但区熔温度对轴向的均匀性产生了显著影响。在高区熔温度(988 和 1003 K)下, 顶部 Bi_2Te_3 富集相出现了分凝, 导致所制备的棒材底部与顶部 Bi_2Te_3 组成差异较大。降低区熔温度(958 和 973 K)可以显著抑制 Bi_2Te_3 富集相分凝, 制备得到组成成分和热电性能均匀的样品。958 K 区熔制备的样品表现出优异的热电性能均匀性, 958 K-ET 样品在室温获得最大功率因子 $45.4 \mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 棒材不同区域的功率因子最大差异为 $6.8 \mu\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 仅相差 17.8%; 同时, 958 K-ET 样品在 350 K 获得最大 ZT 为 1.05, 棒材不同区域 ZT 的最大差异为 0.121, 仅相差 14%。本研究探究了区熔温度对多组元 n 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 基热电材料化学组分及性能均匀性的调控机制, 为制备均匀的高性能区熔热电材料提供了重要指导。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250045> 查看。

参考文献:

- [1] YANG D, XING Y, WANG J, *et al.* Multifactor roadmap for designing low-power-consumed micro thermoelectric thermostats in a closed-loop integrated 5G optical module. *Interdisciplinary Materials*, 2024, **3(2)**: 326.
- [2] 范人杰, 江先燕, 陶奇睿, 等. In_{1-x}Te 化合物的结构及热电性能研究. *物理学报*, 2021, **70(13)**: 393.
- [3] LIU Z, HONG T, XU L, *et al.* Lattice expansion enables interstitial doping to achieve a high average ZT in n-type PbS. *Interdisciplinary Materials*, 2023, **2(1)**: 161.
- [4] QIU J, YAN Y, XIE H, *et al.* Achieving superior performance in thermoelectric $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_{3.72}$ by enhancing texture and inducing high-density line defects. *Science China Materials*, 2021, **64**: 1507.
- [5] 唐新峰, 柳伟, 谭刚健, 等. 热电材料物理化学. 北京: 科学出版社, 2024: 1–30.
- [6] 陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件. 北京: 科学出版社, 2018: 1–18.
- [7] 张建中. 温差电技术. 电源技术, 2016(3): 754.
- [8] LIN L, ZHANG Y F, LIU H B, *et al.* A new configuration design of thermoelectric cooler driven by thermoelectric generator. *Applied Thermal Engineering*, 2019, **160**: 114087.
- [9] LIU W D, WANG D Z, LIU Q, *et al.* High-performance GeTe-based thermoelectrics: from materials to devices. *Advanced Energy Materials*, 2020, **10(19)**: 2000367.
- [10] TAN G, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews*, 2016, **116(19)**: 12123.
- [11] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*, 2017, **357(6358)**: eaak9997.
- [12] ROWE D M. Thermoelectrics handbook: macro to nano. Boston: CRC press, 2018: 1008.
- [13] 瞿鹏, 白辉, 汪聪, 等. $\text{Ag}_3\text{In}_{3.33-y}\text{Se}_5$ 化合物结构和热电性能. *物理学报*, 2022, **71(11)**: 326.
- [14] XIE H, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Lattice dynamics and thermoelectric properties of diamondoid materials. *Interdisciplinary Materials*, 2024, **3(1)**: 5.
- [15] HUANG Y, LYU T, ZENG M, *et al.* Manipulation of metavalent bonding to stabilize metastable phase: a strategy for enhancing ZT in GeSe. *Interdisciplinary Materials*, 2024, **3(4)**: 607.
- [16] YANG D, LUO T, SU X, *et al.* Unveiling the intrinsic low thermal conductivity of BiAgSeS through entropy engineering in SHS kinetic process. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(9)**: 991.
- [17] GONG H, SU X L, YAN Y G, *et al.* Ultra-fast synthesis of Cu_2S thermoelectric materials under pulsed electric field. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(12)**: 1295.
- [18] PEIAN R, CONG W, PENG Z, *et al.* Effect of Te and In co-doping on thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 compounds. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37(10)**: 1079.
- [19] YANG J, CAILLAT T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation. *MRS Bulletin*, 2006, **31(3)**: 224.
- [20] WANG W C, CHANG Y L. Experimental investigation of thermal deformation in thermoelectric coolers. *Strain*, 2011, **47**: 232.
- [21] SNYDER G J, URSELL T S. Thermoelectric efficiency and compatibility. *Physical Review Letters*, 2003, **91(14)**: 148301.
- [22] SNYDER G J, SNYDER A H. Figure of merit ZT of a thermoelectric device defined from materials properties. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10(11)**: 2280.
- [23] 郭凯, 骆军, 赵景泰. 热电材料的基本原理, 关键问题及研究进展. *自然杂志*, 2015, **37(3)**: 175.
- [24] 唐昊, 白辉, 吕嘉南, 等. 表面修饰工程协同优化 Bi_2Te_3 基微型热电器件的界面性能. *物理学报*, 2022, **71(16)**: 330.
- [25] YANG X, SU X L, YAN Y G, *et al.* Structures and thermoelectric properties of $(\text{GeTe})_n\text{Bi}_2\text{Te}_3$. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(1)**: 75.
- [26] CHEN Y, SHI Q, ZHONG Y, *et al.* Ga intercalation in van der Waals layers for advancing p-type Bi_2Te_3 -based thermoelectrics. *Chinese Physics B*, 2023, **32(6)**: 067201.
- [27] CHI H, LIU W, SUN K, *et al.* Low-temperature transport properties of Tl-doped Bi_2Te_3 single crystals. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 2013, **88(4)**: 045202.
- [28] LIU F, ZHANG M, NAN P, *et al.* Unraveling the origin of donor-like effect in bismuth-telluride-based thermoelectric materials. *Small Science*, 2023, **3(8)**: 2300082.
- [29] LIU D, BAI S, WEN Y, *et al.* Lattice plainification and band engineering lead to high thermoelectric cooling and power generation in n-type Bi_2Te_3 with mass production. *National Science Review*, 2025, **12(2)**: nwae448.
- [30] ZHANG Z, SUN M, LIU J, *et al.* Ultra-fast fabrication of Bi_2Te_3 based thermoelectric materials by flash-sintering at room temperature combining with spark plasma sintering. *Scientific Reports*, 2022, **12**: 10045.
- [31] CHEN C, WANG B, YING P, *et al.* Microstructure engineered Bi_2Te_3 -based materials with outstanding mechanical and thermoelectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, **1020**: 179543.
- [32] SHI Q, LI J, ZHAO X, *et al.* Comprehensive insight into p-type Bi_2Te_3 -based thermoelectrics near room temperature. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(44)**: 49425.
- [33] LU Z Q, LIU K K, LI Q, *et al.* Donor-like effect and thermoele-

- ctric performance in p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloy. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(11): 1331.
- [34] 李强, 陈硕, 刘可可, 等. n 型 Bi_2Te_3 基化合物的类施主效应和热电性能. *物理学报*, 2023, **72**(9): 135.
- [35] ZHANG Q, FANG T, LIU F, *et al.* Tuning optimum temperature range of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials by defect engineering. *Chemistry—An Asian Journal*, 2020, **15**(18): 2775.
- [36] HUANG W, TAN X, CAI J, *et al.* Synergistic effects improve thermoelectric properties of zone-melted n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. *Materials Today Physics*, 2023, **32**: 101022.
- [37] 田源, 汪波, 李存成, 等. 区熔 n 型碲化铋材料的制备及性能优化. *材料科学与工程学报*, 2024, **42**(2): 186.
- [38] LIU D, STÖTZEL J, SEYRING M, *et al.* Anisotropic n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ thermoelectric material produced by seeding zone melting and solid state transformation. *Crystal Growth & Design*, 2016, **16**(2): 617.
- [39] WANG T, ZHOU C, HUANG W, *et al.* Synergistic improvement of BiI_3 and In on thermoelectric properties of zone-melted n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(31): 41080.
- [40] LIU D, LI X, BORLIDO P M D C, *et al.* Anisotropic layered $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-In}_2\text{Te}_3$ composites: control of interface density for tuning of thermoelectric properties. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 43611.
- [41] HA H P, HYUN D B, BYUN J Y, *et al.* Enhancement of the yield of high-quality ingots in the zone-melting growth of p-type bismuth telluride alloys. *Journal of Materials Science*, 2002, **37**(21): 4691.
- [42] KIM H S, HEINZ N A, GIBBS Z M, *et al.* High thermoelectric performance in $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ due to band convergence and improved by carrier concentration control. *Materials Today*, 2017, **20**(8): 452.
- [43] PERRIN D, CHITROUB M, SCHERRER S, *et al.* Study of the n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ doped with bromine impurity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2000, **61**(10): 1687.
- [44] KAVEI G, KARAMI M. Thermoelectric crystals $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ undoped and doped by CdCl_2 or CdBr_2 impurities, fabricated and characterized by XRD and Hall effect. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(2): 239.
- [45] CHEN Y R, HWANG W S, HSIEH H L, *et al.* Thermal and micro-structure simulation of thermoelectric material Bi_2Te_3 grown by zone-melting technique. *Journal of Crystal Growth*, 2014, **402**: 273.
- [46] KAVEI G, AHMADI K, KAVEI A. Electrical conductivity variation of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ crystal grown using the zone melting method. *International Journal of Materials Research*, 2013, **104**(3): 314.
- [47] XIA H, LI X, XU Q. Macro-micro-coupling simulation and space experiment study on zone melting process of bismuth telluride-based crystal materials. *Metals*, 2022, **12**(5): 886.
- [48] GUO X, QIN J, JIA X, *et al.* Quaternary thermoelectric materials: synthesis, microstructure and thermoelectric properties of the $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **705**: 363.
- [49] CHAUHAN N S, PYRLIN S V, LEBEDEV O I, *et al.* Compositional fluctuations mediated by excess tellurium in bismuth antimony telluride nanocomposites yield high thermoelectric performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(37): 20184.
- [50] LIU Y, ZHANG Y, LIM K H, *et al.* High thermoelectric performance in crystallographically textured n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ produced from asymmetric colloidal nanocrystals. *ACS Nano*, 2018, **12**(7): 7174.
- [51] VASIL'EV A, IVANOV O, YAPRYNTSEV M, *et al.* Aspects of the microstructure and thermoelectric properties of a two-phase ceramic material based on the high-entropy system Bi-Sb-Te-Se-S . *Glass and Ceramics*, 2023, **80**(1): 52.
- [52] CHEN H W, CHEN B C, WU H J. Dilute Sb doping yields softer p-type Bi_2Te_3 thermoelectrics. *Advanced Electronic Materials*, 2024, **10**(6): 2300793.
- [53] GUAN X, LIU Z, MA N, *et al.* High-performance p-type Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials with a wide temperature range obtained by direct Sb doping. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2025, **38**: 849.
- [54] WITTING I T, RICCI F, CHASAPIS T C, *et al.* The thermoelectric properties of n-type bismuth telluride: bismuth selenide alloys $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *Research*, 2020, **2020**: 4361703.
- [55] LI Y, BAI S, WEN Y, *et al.* Realizing high-efficiency thermoelectric module by suppressing donor-like effect and improving preferred orientation in n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$. *Science Bulletin*, 2024, **69**(11): 1728.

补充材料:

区熔 n 型 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.70}\text{Se}_{0.30}$ 热电材料均匀性研究

吴明轩^{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}

(1. 武汉理工大学襄阳示范区 湖北隆中实验室, 襄阳 441000; 2. 武汉理工大学 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

S1 样品室温下 σ 、 S 和 PF 具体数据

958 K-CB 和 958 K-CT 样品室温 σ 分别为 1.11×10^5 和 $1.09 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; 958 K-EB 和 958 K-ET 样品室温 σ 分别为 1.04×10^5 和 $1.14 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。不同区域样品室温 σ 的最大差异仅为 $1 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 相差约 9%。958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温 S 分别为 -186 和 $-195 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$; 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温 S 分别为 -195 和 $-199 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 最大差异仅为 $13 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差约 6.9%。958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温 PF 分别为 38.5 和 $41.6 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$; 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温 PF 分别为 39.6 和 $45.4 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 在不同区域的最大差异仅为 $6.8 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 相差 17.8 %。

973 K-CB 和 973 K-CT 样品的室温 σ 分别为 1.12×10^5 和 $9.86 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; 973 K-EB 和 973 K-ET 样品的室温 σ 分别为 9.45×10^4 和 $9.88 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。室温 σ 在不同区域的最大差异为 $1.75 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 相差 18%。973 K-CB 和 973 K-CT 样品的室温 S 分别为 -197 和 $-201 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$; 973 K-EB 和 973 K-ET 样品的室温 S 分别为 -196 和 $-204 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 在不同区域的最大差异仅为 $8 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差 4%。973 K-CB 和 973 K-CT 的室温 PF 分别为 43.6 和 $39.9 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$; 973 K-EB 和 973 K-ET 样品的室温 PF 分别为 36.4 和 $41.4 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。室温 PF 在不同区域的最大差异仅为 $7.2 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 相差 19.7%。

988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温 σ 分别为 1.11×10^5 和 $8.54 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; 988 K-EB 和 988 K-ET 样品的室温 σ 分别为 9.98×10^4 和 $9.05 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 最大差异为 $2.56 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 相差 30%。988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温 S 分别为 -205 和 $-202 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 988 K-EB 和 988 K-ET 样品的室温 S 分别为 -200 和 $-201 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 最大差异仅为 $5 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差 2.5%。988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温 PF 分别为 46.4

和 $34.6 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$; 988 K-EB 和 988 K-ET 样品的室温 PF 分别为 40.3 和 $36.8 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 在不同区域的最大差异仅为 $11.8 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 相差 34 %。

1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品的室温 σ 分别为 9.00×10^4 和 $7.27 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; 1003 K-EB 和 1003 K-ET 样品的室温 σ 分别为 7.34×10^4 和 $7.51 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。室温 σ 在不同区域的最大差异为 $1.73 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, 相差 23%。1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品的室温 S 分别为 -206 和 $-216 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$; 1003 K-EB 和 1003 K-ET 样品的室温 S 分别为 -202 和 $-214 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。室温 S 在不同区域的最大差异为 $14 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差 7%。1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品的室温 PF 分别为 38.4 和 $33.9 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$; 1003 K-EB 和 1003 K-ET 样品的室温 PF 分别为 30.1 和 $34.7 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。室温 PF 在不同区域的最大差异仅为 $8.3 \mu\text{V} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 相差 28%。

S2 样品室温下 κ 、 $\kappa_L + \kappa_b$ 与 ZT 具体数据

958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温 κ 分别为 1.37 和 $1.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温 κ 分别为 1.38 和 $1.42 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。室温 κ 在不同区域的最大差异为 $0.063 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差 4.5%。973 K-CB 和 973 K-CT 样品的室温 κ 分别为 1.50 和 $1.48 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 973 K-EB 和 973 K-ET 样品的室温 κ 分别为 1.50 和 $1.48 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。室温 κ 在不同区域的最大差异为 $0.024 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差 1.6%。988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温 κ 分别为 1.47 和 $1.44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 988 K-EB 和 988 K-ET 样品的室温 κ 分别为 1.48 和 $1.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。室温 κ 在不同区域的最大差异为 $0.046 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相差 3.2%。1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品的室温 κ 分别为 1.47 和 $1.39 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 1003 K-EB 和 1003 K-ET 样品的

室温 κ 分别为 1.47 和 $1.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。室温 κ 在不同区域的最大差异为 $0.082 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相差 5.9%。

958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 0.80 和 $0.88 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 958 K-EB 和 958 K-ET 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 0.84 和 $0.84 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 在不同区域的最大差异为 $0.063 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相差 7.7%。973 K-CB 和 973 K-CT 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 0.93 和 $0.97 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 973 K-EB 和 973 K-ET 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 1.01 和 $0.98 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 在不同区域的最大差异为 $0.086 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相差 9.2%。988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 0.91 和 $1.01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 988 K-EB 和 988 K-ET 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 1.01 和 $0.92 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 在不同区域的最大差异为 $0.11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相差 11.8%。1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 1.01 和 $1.03 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; 1003 K-EB 和 1003 K-ET 样品的室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 分别为 1.10 和 $1.01 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。室温下 $\kappa_L+\kappa_b$ 在不同区域的最大差异为 $0.09 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相差 9.0%。

958 K-CB 和 958 K-CT 样品的室温下 ZT 分别为 0.86 和 0.89 ; 958 K-EB 和 958 K-ET 的室温下 ZT 分别为 0.88 和 0.98 。室温下 ZT 在不同区域的最大差

异为 0.12 , 相差 14%。973 K-CB 和 973 K-CT 样品的室温下 ZT 分别为 0.89 和 0.82 ; 973 K-EB 和 973 K-ET 样品的室温下 ZT 分别为 0.74 和 0.85 。室温下 ZT 在不同区域的最大差异为 0.15 , 相差 19.5%。988 K-CB 和 988 K-CT 样品的室温下 ZT 分别为 0.96 和 0.73 ; 988 K-EB 和 988 K-ET 样品的室温下 ZT 分别为 0.76 和 0.86 。室温下 ZT 在不同区域的最大差异为 0.23 , 相差 31.5 %。1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品的室温下 ZT 分别为 0.80 和 0.74 ; 1003 K-EB 和 1003 K-ET 样品的室温下 ZT 分别为 0.63 和 0.76 。室温下 ZT 在不同区域的最大差异为 0.17 , 相差 28.6%。

S3 样品的场发射扫描电镜像、背散射电子像和元素面分布测试

进行了场发射扫描(FESEM)电镜观测、背散射电子(BSE)和元素面分布测试。由于所有棒材样品均具有相似的形貌特征, 在此选取 1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品进行观测, 如图 S1(a, b)所示, 1003 K-CB 和 1003 K-CT 样品(底部和顶部)均表现出典型的层状结构, 说明 Bi_2Te_3 基材料的原子密排面(ab 面)沿提拉方向取向生长, 具有高度织构化的特征。

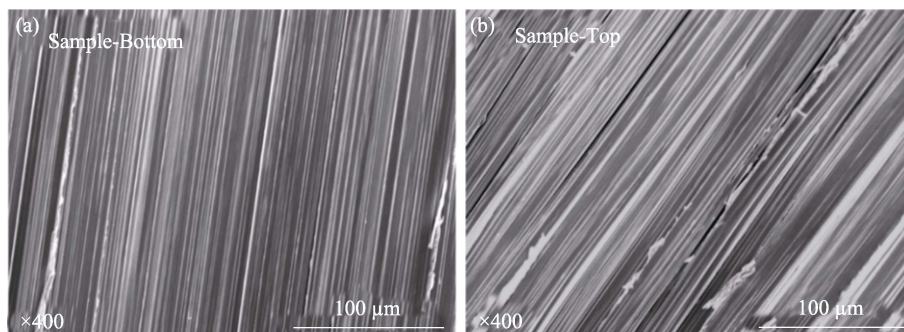


图 S1 (a) 1003 K-CB 和(b) 1003 K-CT 样品的自由断裂截面 FESEM 照片
Fig. S1 Cross-sectional FESEM images of the free fracture cross sections of (a) 1003 K-CB and (b) 1003 K-CT samples

选择两个不同区熔温度及不同区域的典型样品, 进行能量色散 X 射线谱面扫描分析, 并获取了相应的 BSE 图像及元素分布图。如图 S2 (a, b)所示, 958 K 低区熔温度样品(如 958 K-Bottom)和 988 K 高区熔温度样品(如 988 K-Top)中各元素在截面上均匀分布, 未发现第二相或元素富集, 与 XRD 结果一致。值得注意的是, 不同区熔温度下样品的致密度存在差异: 低温区熔样品致密度更高, 而高温区熔样品

的 BSE 图像中出现了更多微小孔洞。这可能是由于高区熔温度下挥发性元素(如 Te 和 Se)部分汽化, 在凝固时形成气泡和微孔, 从而降低了材料的致密度。

S4 抛光表面背散射电子图像及对应区域 Bi、Sb、Se、Te 和 Br 元素面分布

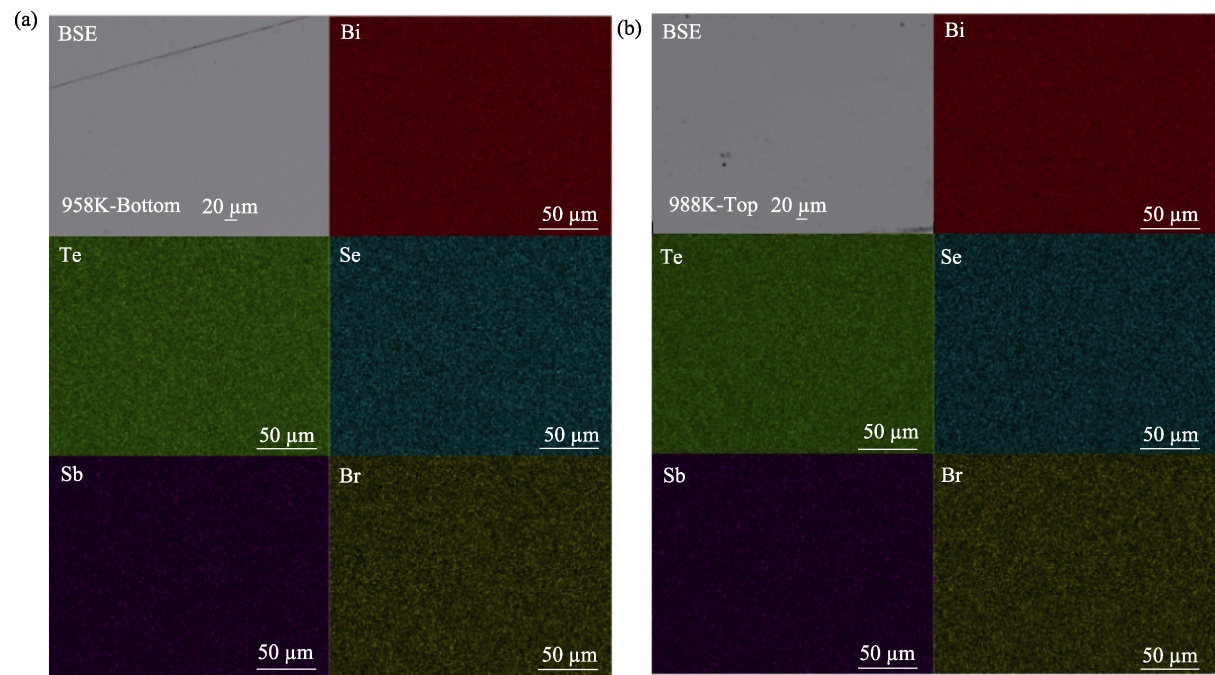


图 S2 (a) 958 K-Bottom 和(b) 988 K-Top 样品的抛光表面 BSE 图像及对应区域 Bi、Sb、Se、Te 和 Br 元素面分布图
Fig. S2 BSE images of polished surface and surface distributions of Bi, Sb, Se, Te and Br elements in the corresponding regions for (a) 958 K-Bottom and (b) 988 K-Top

表 S1 $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ 样品在室温下的 σ 、 S 、 κ 和 ZT
Table S1 σ , S , κ and ZT of $\text{Bi}_{1.96}\text{Sb}_{0.04}\text{Te}_{2.694}\text{Se}_{0.3}\text{Br}_{0.006}$ samples at room temperature

Sample	$\sigma/(\times 10^4, \text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT
958 K-CB	11.1	−186	1.37	0.86
958 K-CT	10.9	−195	1.43	0.89
958 K-EB	10.4	−195	1.38	0.88
958 K-ET	11.4	−199	1.42	0.98
973 K-CB	11.2	−197	1.50	0.89
973 K-CT	9.86	−201	1.48	0.82
973 K-EB	9.45	−196	1.50	0.74
973 K -ET	9.88	−204	1.48	0.85
988 K-CB	11.1	−205	1.47	0.96
988 K-CT	8.54	−202	1.44	0.73
988 K-EB	9.98	−200	1.48	0.76
988 K-ET	9.05	−201	1.43	0.86
1003 K-CB	9.00	−206	1.47	0.80
1003 K-CT	7.27	−216	1.39	0.74
1003 K-EB	7.34	−202	1.47	0.63
1003 K-ET	7.51	−214	1.39	0.76