



n型碲化铋基热电材料、器件及应用

彭佳怡, 刘东锐, 秦炳超*, 裴延玲*

天目山实验室, 杭州 311115

* 联系人, E-mail: qinbingchao@buaa.edu.cn; peiyanling@buaa.edu.cn

2024-07-19 收稿, 2024-08-11 修回, 2024-08-13 接受, 2024-08-14 网络版发表

国家杰出青年科学基金(51925101)、国家自然科学基金(52450001, 52371090)、科学探索奖、博士后创新人才支持计划(BX20230456)、中国博士后科学基金(2024M754057)和航空发动机及燃气轮机基础科学中心重大项目(P2021-A-IV-001-003)资助

摘要 碲化铋(Bi_2Te_3)基热电材料, 作为目前唯一商业化应用的热电材料体系, 在近室温区内表现出优异的热电性能, 在低品位温差发电和热电半导体制冷方面具有独特的优势, 广泛应用于深空探测电源、5G通信、激光制冷、消费电子、医疗器械等关键领域. 本文以n型 Bi_2Te_3 为主要研究对象, 详尽介绍了不同的优化策略——载流子调节、织构化调控、能带工程和声子工程对该体系热电性能和力学性能优化的研究进展. 同时, 针对不同维度(一维热电纤维、二维热电薄膜和三维热电器件)下 Bi_2Te_3 基热电器件在发电与制冷领域所取得的研究成果进行展示, 总结并讨论了n型 Bi_2Te_3 基热电材料现存的挑战以及未来可能的发展方向, 以期对n型 Bi_2Te_3 热电材料的探索提供参考.

关键词 热电技术, n型碲化铋, 热电器件, 热电性能, 力学性能

热电材料作为一种新兴的功能材料, 可基于塞贝克效应和帕尔贴效应实现热与电的相互转化. 与传统发电与制冷设备相比较, 热电器件具有体积小、可靠性高、清洁、适用温度范围广等优点^[1], 在精密电子器件(如红外-远外探测器、高速芯片)、航空飞行器、医疗器械等关键领域起到重要作用. 衡量热电材料性能的重要指标是其无量纲优值 ZT , 该值决定了热电材料的转换效率. ZT 值定义为 $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$, 其中 S 为塞贝克系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度. 可以看出, 性能优异的热电材料应该具备高的电导率、低的热导率以及较大的塞贝克系数.

自19世纪热电效应首次被发现以来, 经过多年的发展, 目前有着优异热电性能的热电材料体系主要有 Bi_2Te_3 、 PbTe/Se 、 SiGe 、 CoSb_3 、 $\text{LAST}(\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2})$ 、 BiCuSeO 、 $\text{Cu}_{2-x}\text{S/Se}$ 、 SnTe 、 GeTe 和 SnSe/S 等. 然而,

这些高性能热电体系大多集中在高温区, 中低温区的热电材料却较少. 碲化铋(Bi_2Te_3)基热电材料, 作为目前唯一被商业化应用的热电材料体系, 由于在中低温区表现出优异的热电性能, 广泛应用于近室温制冷与低品位温差发电领域.

如图1(b)所示, Bi_2Te_3 属于斜方晶系, 空间群为 $R-3m(D_{3d}^5)$, 呈现出空间层状结构, 且各层之间通过较弱的范德华力连接. 每个分子层由5个原子层组成, 按照图1(a)中所示的 $-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1$ -规律堆积而成. 另外, 由于类二维结构的特性, 该体系呈现较强的各向异性, 面内(垂直于 c 轴方向)的热电性能优于面外(平行于 c 轴方向)的热电性能. 此外, 电子能带结构对热电材料的性能也有重要影响, 图1(c)中给出了基于第一性原理计算所得到的 Bi_2Te_3 的电子能带结构. 可以看出, Bi_2Te_3 热电材料具有能带繁杂、多能谷、窄带隙(仅为0.14 eV)等

引用格式: 彭佳怡, 刘东锐, 秦炳超, 等. n型碲化铋基热电材料、器件及应用. 科学通报, 2025, 70: 674–684

Peng J Y, Liu D R, Qin B C, et al. n-type bismuth telluride-based thermoelectric materials, devices, and applications (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 674–684, doi: 10.1360/TB-2024-0787

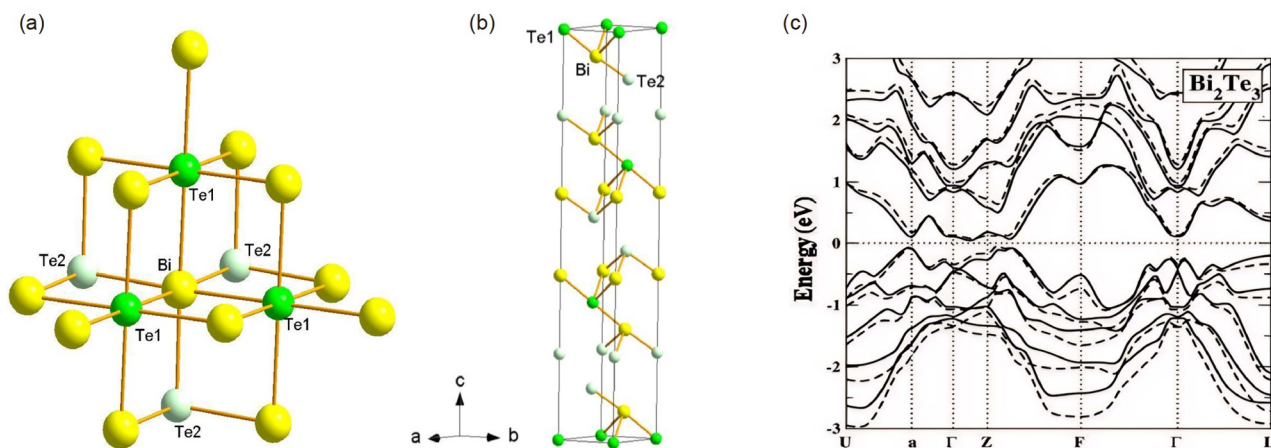


图1 Bi_2Te_3 的分子层排布情况(a)、晶体结构(b)和能带结构(c)^[3]. Copyright © 2015, Elsevier B.V.

Figure 1 The molecular layer arrangement (a), crystal structure (b), and electronic band structure (c) of Bi_2Te_3 ^[3]. Copyright © 2015, Elsevier B.V.

特点^[2]. 因带隙较窄, Bi_2Te_3 热电材料会在较低温度下发生双极扩散, 恶化塞贝克系数, 从而影响其热电性能. 因此, 对于 Bi_2Te_3 体系, 如何增大带隙和提高载流子浓度来抑制双极扩散一直是重点的研究方向.

对于热电性能的提升, 难点主要在于决定 ZT 值的各个热电性能参数相互间存在耦合关系, 因此寻找参数间的解耦策略是一个巨大的挑战. 近20来, 研究者探寻了多种策略来对 Bi_2Te_3 基热电材料的性能进行优化, 方法包括: 载流子调节、织构化调控、能带工程以及声子工程等. 近年来, 研究人员已经成功将p型 Bi_2Te_3 体系的最大 ZT 值提升至~1.5. 然而, 与之相匹配的n型 Bi_2Te_3 体系的 ZT 值却远远低于此值, 二者热电性能的不匹配限制了热电器件的进一步发展. 因此, 通过合理的优化策略进一步提升n型 Bi_2Te_3 体系的热电性能具有较为重要的意义. 本文对近期n型 Bi_2Te_3 热电体系的研究成果进行了详尽的总结, 全面回顾了该体系在热电性能、机械性能以及热电器件优化等方面的最新研究进展, 并深入讨论了当前 Bi_2Te_3 基热电材料面临的挑战及未来发展趋势.

1 n型 Bi_2Te_3 体系的电输运性能优化

在热电材料中, 表征电输运性能的塞贝克系数 S 和电导率 σ 与载流子浓度 n 、载流子迁移率 μ 以及载流子的有效质量 m^* 紧密关联. 目前, 可通过载流子工程、织构工程以及能带工程来优化这些参数^[4-9].

Haruna等人^[10]报道了掺杂Cu的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.33}$ 基体中同时引入Cl和第二相 AgBiSe_2 , 可以实现材料热电性

能的优化. 具体而言, Cl元素作为良好的电子供体提高了体系的载流子浓度, 而Cu原子可作为声子散射位点降低晶格热导率. 最终, 在353 K的条件下, $\text{Bi}_{1.995}\text{Cu}_{0.005}\text{Te}_{2.69}\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.03}$ 的 ZT 峰值达到~1.1. 随后, 在最优成分的基础上进一步引入第二相 AgBiSe_2 后, 使得晶格热导率进一步降低至 $0.28 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 并且, AgBiSe_2 导致基体的载流子浓度降低, 使得塞贝克系数提高, 实现了较优的电传输性能, 最大功率因子(power factor, PF)达 $27.15 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, 最终在353 K下实现了~1.25的最大 ZT 值.

在电输运参数中, 塞贝克系数 S 和电导率 σ 之间存在着耦合关系, Kumar等人^[11]通过在n型 Bi_2Te_3 热电体系中掺杂Zn元素, 实现了能带简并度以及载流子浓度的提高, 进而使得有效质量 m^* 与载流子浓度 n 得到协同优化. 同时, Zn的掺入也引入了多尺度缺陷, 降低了晶格热导率 κ_{lat} . 最终, 在430 K下, PF提高至 $\sim 31 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, 最大 ZT 值达到~1.2.

通常情况下, 由于n型 Bi_2Te_3 基热电材料多为区熔或定向凝固方法得到的“类单晶”, 相对于多为粉末烧结得到的p型材料具有更强的各向异性, 因此提高材料的取向性是提升n型 Bi_2Te_3 基热电材料最有效的途径之一. 除生长晶体外, 织构化工程是目前应用最广泛的技术之一. Zhu等人^[12]利用层状晶体堆叠热变形技术进行织构化, 实现了n型 Bi_2Te_3 多晶样品热电性能的优化, 在423 K下, 该体系的PF达到 $\sim 45 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, 最大 ZT 值达到~1.2.

除了通过元素掺杂优化载流子浓度和织构化工程

外,研究者也基于能量过滤效应对材料的热电性能进行优化.引入二维纳米结构修饰也能有效降低热电材料的有效热导率,同时二维纳米结构修饰的 Bi_2Te_3 系统中可能引入导电态从而实现 σ 的提高^[13-15].在此基础上,Luo等人^[16]选择二维聚合物石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)作为掺杂剂,引入n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (BTS)基体中,微观表征显示在材料内部形成了许多相界,显著降低了晶格热导率 κ_{lat} .在BTS基体与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 沿 c 轴方向直接接触的小平面,由于能量过滤效应使得塞贝克系数 S 增强.同时, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与BTS之间的面接触显著增加了界面处的导电状态,提高了载流子迁移率.在中等修饰下(BTS-0.3CN),PF值比原始BTS大约提升了1.9倍,达到 $\sim 32.4 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$.在400 K下,最大 ZT 值达到 ~ 1.29 .图2(a), (b)中分别给出了以上所提到的n型 Bi_2Te_3 体系的电性能指标PF与热电性能指标 ZT 值的比较.

2 n型 Bi_2Te_3 体系的热性能优化

Bi_2Te_3 热电材料体系的热性能主要由晶格热导率 κ_{lat} 、电子热导率 κ_{ele} 和双极热导率 κ_{bi} 三部分组成.相较于 κ_{ele} 和 κ_{bi} ,晶格热导率 κ_{lat} 与电输运参数相关性较弱,因此可利用声子工程对其进行单独优化^[17].材料的晶格热导率定义为: $\kappa_{\text{lat}} = 1/3 C v l$,其中 C 和 v 分别为材料的比热容和声速, l 表示声子的平均自由程. C 和 v 属于材料的本征性质,一般不容易改变.因而,通常在材料中引入多尺度声子散射中心,如一维线缺陷^[18,19]、二维晶界^[20,21]或三维的纳米夹杂物^[22],通过减小声子的平均自由程达到降低晶格热导率的效果.

Chen等人^[23]通过在BTS基体中掺入过渡金属硒化物 MnSb_2Se_4 纳米级颗粒,加强声子散射,将复合体系在327 K的晶格热导率 κ_{lat} 降至 $0.26 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$,最大 ZT 值在353 K条件下达到 ~ 1.23 .Haruna等人^[24]通过在n型 $\text{Bi}_{1.995}\text{Cu}_{0.005}\text{Te}_{2.69}\text{Se}_{0.33}\text{Cl}_{0.03}$ 体系中掺入 Ag_8SnSe_6 ,产生位错、替换缺陷和纳米级第二相等多尺度缺陷,在 Ag_8SnSe_6 掺杂量为0.25wt%时,样品的室温 κ_{lat} 达到 $0.32 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$,对比原样品降低了29%.类似地,也有研究通过在n型BTS基体中引入有机与无机纳米夹杂物^[25]、 Ag_2Te 纳米相^[26]、 AgBiSe_2 ^[10]等,成功实现了 κ_{lat} 的显著降低.

除此之外,也有研究通过采用不同的合成方法,在基体中引入位错、纳米粒子和晶界等微观结构加强声子散射,从而实现热性能的优化.Wu等人^[27]提出,在优化的n型BTS体系中利用巨型热变形工艺,可以实现独特的交错层微观结构.该结构可以强烈散射声子,从而实现热性能的优化,同时几乎不影响载流子的输运过程,最终在423 K条件下获得了 ~ 1.3 的最大 ZT 值.Lee等人^[28]提出可以在热电材料中引入孔隙结构,在不影响载流子浓度的情况下,利用孔隙与基体的界面来散射声子.该研究通过将p型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (BST)和KCl粉末进行球磨混合,成功在BST基体中引入大量纳米孔,得到纳米多孔原料粉末,显著降低了 κ_{lat} .在298 K下, κ_{lat} 从 $0.55 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 降至 $0.37 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$,降幅达 $\sim 33\%$.这一策略同样为n型BTS的性能优化提供了重要参考.但实验中仍需探索复合的粉末成分以及复合方式,以实现对其微观结构的有效调控.图3中给出了不同 Bi_2Te_3 体

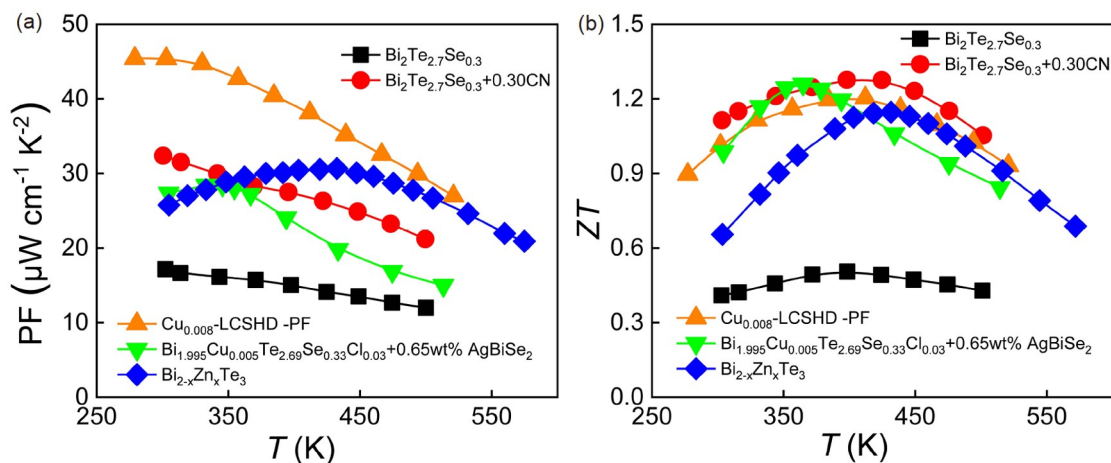


图2 不同n型 Bi_2Te_3 体系的功率因子比较图(a)和 ZT 比较图(b)^[10-12,16]

Figure 2 The comparison of the power factors (a), and ZT values (b) in different n-type Bi_2Te_3 systems^[10-12,16]

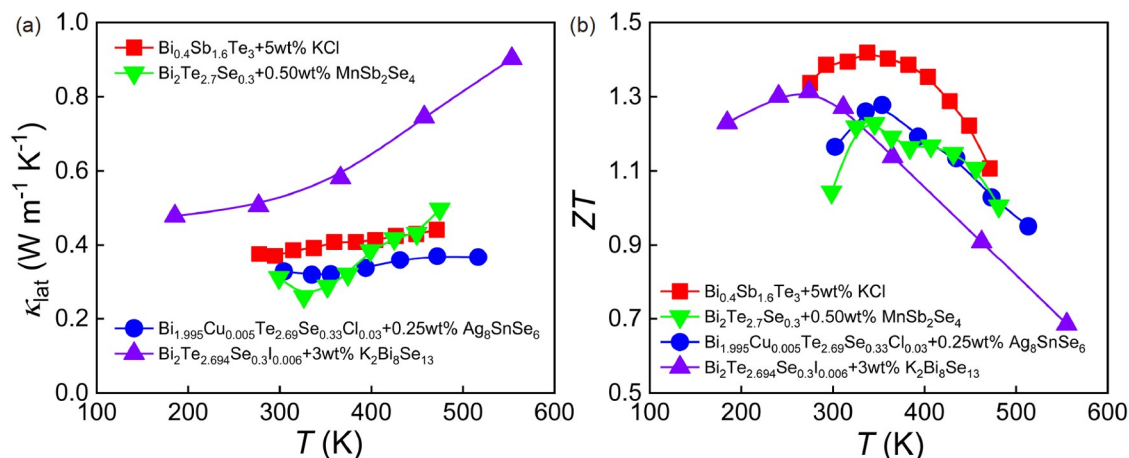


图3 不同 Bi_2Te_3 体系的晶格热导率比较图(a)和 ZT 比较图(b) [23,24,27,28]

Figure 3 The comparison of the lattice thermal conductivity (a), and ZT values (b) in different Bi_2Te_3 systems [23,24,27,28]

系晶格热导率 κ_{lat} 与其对应的 ZT 值比较情况。

3 n型 Bi_2Te_3 体系的制备工艺与力学性能优化

由于 Bi_2Te_3 沿 c 轴方向上呈层状堆叠排列,各分子层之间通过较弱的范德华力相连[29,30]。因而, Bi_2Te_3 晶体形变时易发生解理断裂,力学性能较差,严重制约了热电器件的大规模应用,尤其是对于5G通信、激光传感制冷等高精尖领域,当前力学性能和可加工性较差的 Bi_2Te_3 无法满足热电制冷器件的微型化需求。因此,开发兼具优异热电性能与机械性能的 Bi_2Te_3 热电材料有着极为重要的意义。机械性能可通过机械加工性、硬度、抗压强度等指标进行评估,通常采用优化加工工艺,引入晶界、固溶体、位错等微观结构对机械性能进行提升。

目前,商业 Bi_2Te_3 基热电材料常采用区熔法(zone melting, ZM)进行制备,所得的晶体材料具有高度取向性和优异的电输运性能,但机械性能却较差。研究表明,p型 Bi_2Te_3 基热电材料通过球磨(ball melting, BM)、熔纺(melt spinning, MS)、水热合成结合粉末烧结等工艺可以成功地通过细化晶粒、引入多尺度缺陷等多种优化策略[31,32]获得1.2~1.6的高 ZT 值[33~38]。然而,由于n型 Bi_2Te_3 材料的热电性能具有较强的各向异性,采用常规的粉末冶金工艺时,晶粒会呈现随机分布,从而降低了材料的取向性,导致其 ZT 值无法与ZM法相媲美。Zhao等人[39]采用两步烧结法对织构化程度进行加强,相较于一步烧结法,获得的n型 Bi_2Te_3 的最大 ZT 值提高约26%,抗压强度提高了100%。考虑到多次烧结所带来

的成本以及时间花费,Lu等人[40]开发了一种热挤压技术(hot extrusion, HE)来调控n型 Bi_2Te_3 材料的微观结构,实现了高度有序且细化的晶粒。HE工艺制备的样品相比于ZM样品表现出更加优异的机械性能,抗压强度达~205 MPa,抗弯强度达到~79 MPa。此外,Chen等人[41]通过在 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.5}\text{Se}_{0.5}$ 基体中引入分散的 Ag_2Se 纳米粒子,在优化热电性能的同时,实现了较好的力学性能,抗压强度(55 MPa)达到商用 Bi_2Te_3 基晶体材料的4倍。

4 n型 Bi_2Te_3 基热电器件的研究进展

热电材料及其器件通过有效地将废热转化为电能,为当前日益严峻的能源问题提供了有效的解决方案。根据应用的不同,热电器件可分为基于帕尔贴效应的热电制冷器件和基于塞贝克效应的热电发电器件。从热电器件的维度看,可以分为三维热电器件、二维热电薄膜以及一维热电纤维,而三维热电器件往往还包含单级、多级和分段式设计等,如图4所示。其中,分段式热电器件通过尺寸设计以发挥不同材料体系在不同温度范围内的性能优势,以实现大温差下的较高发电效率;多级热电器件则通常见于制冷器件,通过多级器件结构,以实现单级器件无法达到的制冷温差,进而用于一些特定极端工况的超低温制冷。

发电效率 η_{max} 和最大制冷温差 ΔT_{max} 是评估热电发电制冷器件性能的两个重要参数,定义如下:

$$\eta_{\text{max}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(1 + ZT_{\text{ave}})^{1/2} - 1}{(1 + ZT_{\text{ave}})^{1/2} + T_c / T_h}, \quad (1)$$

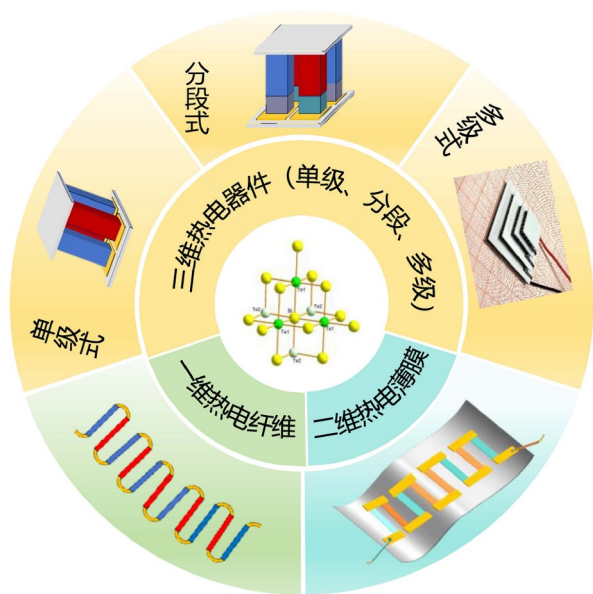


图4 不同维度下的热电器件示意图

Figure 4 Schematic diagram of thermoelectric devices in different dimensions

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z_{\text{ave}} T_c^2, \quad (2)$$

其中, T_h 表示热端温度, T_c 表示冷端温度, ZT_{ave} 表示温度区间内的平均 ZT 值。

碲化铋(Bi_2Te_3)基热电材料在低品位余热回收方面展现出巨大的发展潜力, 因而被广泛应用于热电器件的制备。相较于p型 Bi_2Te_3 体系, n型 Bi_2Te_3 体系对取向性更为敏感, 其进一步优化也更具有挑战性。这一难题在一定程度上制约了热电器件的发展, 然而近年来, 众多研究已经取得了显著成果。Wu等人^[42]通过掺入Cu-GaTe₂将n型BTS体系的最大 ZT 值提升至~1.25。同时, 基于有限元模拟对热电器件的几何尺寸进行优化, 所制得的热电器件在温差 ΔT 为200 K的条件下, 获得了~6.9%的高转换效率和0.31 W cm⁻²的输出功率密度。相似地, Luo等人^[13]通过引入二维g-C₃N₄对n型 Bi_2Te_3 界面态进行修饰, 实现了热电性能的显著增强, ΔT 为180 K的热电器件实现了~6.2%的转换效率。也有研究通过热挤压方法对n型 Bi_2Te_3 体系的机械性能和热电性能同时进行优化, 最终在热端温度 T_h 为300 K的条件下, 实现了72 K^[40]和73.9 K^[43]的最大制冷温差 $\Delta T_{\max}$ 。另外, Xu等人^[44]通过将1 nm的CdS团簇引入p型 $\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3$ (BST)基体中, 有效提高了热电性能(最大 $ZT=1.5$)与机械性能(显微硬度 $H_v=1.8$ GPa), 制备的7对热电器件在

300 K的 T_h 下实现了68 K的最大制冷温差。Sun等人^[25]通过原位合成方法结合熔炼、高能球磨以及烧结等技术对p型BST体系的热电性能进行优化, 所得最优成分材料与商用n型BTS材料搭建的31对热电器件在热端温度 T_h 为300、325和350 K的条件下, 分别实现了70.1、80.8和89.4 K的最大制冷温差。此外, 也有研究通过在p型BST基体中引入CsPbI₃或采用Te过量的熔纺工艺制备热电制冷器件, 在300 K的 T_h 下分别实现了64 K^[45]和84 K^[46]的最大制冷温差。

由于层状热电材料在热电应用中显示出非凡的潜力, Zhu等人^[12]采用层状晶体堆叠热变形(layered crystal stacking heat deformation, LCSHD)的制备工艺对热电性能进行优化。将层状n型 Bi_2Te_3 机械剥落并层压后, 利用等离子烧结得到高度取向的样品。然后将热电性能表现最优的Cu_{0.008}-LCSHD与传统p型 $\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$ 搭建了7对 Bi_2Te_3 基热电器件, 在最大 ZT 值达到1.2的前提下, 温差为225 K时显示出~6.2%的转换效率。Ahmad等人^[47]采用熵优化以及掺Ag等策略对 Bi_2Te_3 的室温热电性能进行优化, 在 ΔT 为225 K的情况下, 热电器件达到了~8%的转换效率。除此之外, Jin^[45]等人借助CsPbI₃丰富的相结构和可调谐的电输运性质, 抑制BST体系的本征激发, 协同优化了其热电性能, 所制备的两对热电器件的转换效率达到~7.3%。

由于 Bi_2Te_3 在中低温区的优异性能, 其通常被用作低温段材料, 进行中高温分段式发电器件的设计制备。Chen等人^[48]成功制备了由 Bi_2Te_3 和CoSb₃组成的分段式热电器件, 通过合理的三维数值分析模型, 对此分段式热电器件的几何参数进行优化, 最终在541 K的温差下实现了12%的热电转换效率。Pei等人^[49]采用一步法放电等离子烧结设计并制备了GeTe/BST分段单腿热电模块, 最大发电效率 $\eta_{\max}$ 达9.5%, 功率密度达到7.45 mW mm⁻²。此外, Sun等人^[50]针对p型BST体系无法有效回收高品位废热这一难题, 在利用合理的成分控制和器件结构设计后, 成功制备得到p型BST和n型Mg₃(Sb, Bi)₂的分段式热电器件, 在温差为380 K的条件下实现了10.5%的热电转换效率以及0.53 W cm⁻²的输出功率密度。图5(a), (b)分别为以上所涉及的 Bi_2Te_3 基热电器件的热电转换效率与制冷温差的比较图。

然而, 对于三维热电器件而言, 刚性过大影响了其整体的灵活性。当设备经历数千次重复弯曲循环时, 热电装置的各部分之间连接的界面会变得极不稳定, 导

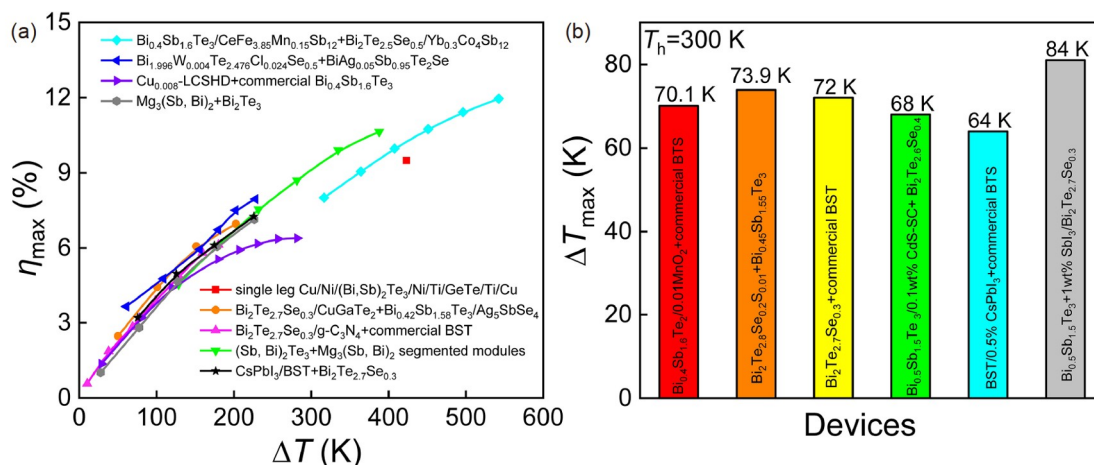


图5 近几年报道的Bi₂Te₃基热电器件的最大转换效率 $\eta_{\max}$ 比较图(a)^[12,16,42,45,47-52]和最大制冷温差 $\Delta T_{\max}$ 比较图(b)^[12,25,40,43-46] of Bi₂Te₃-based TE modules reported in recent years

致高内阻甚至界面开裂等^[53]。为了进一步提升热电器件的灵活性,二维柔性热电材料的发展显得十分必要。Yu等人^[54]开发了一种基于三维螺旋热电Bi₂Te₃薄膜的柔性温度-压力双传感器,该薄膜具有高度的(0001)织构以及良好的柔韧性,实现了出色的温度和压力传感性能。针对制作高性能大尺寸热电薄膜这一难题,Ke等人^[55]利用多束放电等离子体烧结(multi-beam spark plasma sintering, MB-SPS)技术,成功制备了以绝缘聚酰亚胺为基底,丝网印刷的Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/环氧树脂热电薄膜。薄膜呈现出高度均匀的微观结构和优异的热电性能,制作的原型器件的最大冷却温差约为1.7 K,展现了出色的应用潜力。Zheng等人^[56]使用一种新的热扩散方法成功制备了Bi_xSb_{2-x}Te₃柔性热电薄膜,该薄膜显示出优异柔韧性和稳定性。将该p型热电薄膜与n型Ag₂Se薄膜组成的柔性热电器件在25 K的温差下表现出10.28 W m⁻²的高输出功率密度。也有研究利用等离子体退火工艺(spark plasma annealing process, SPA)提高流延成形柔性PVDF/BST薄膜的性能,最终制得的热电器件在50 K的温差下表现出40.8 W m⁻²的输出功率密度^[57]。

另一种在热电器件中实现高灵活性的方法是开发一维热电材料作为组件^[58],利用柔韧性较好的一维材料进行多功能和可拉伸热电织物的制备。Lee课题组^[59]通过对Bi₂Te₃纳米颗粒进行原位还原优化,制备出一种多功能、可拉伸的碲化铋热电织物。由于Bi₂Te₃纳米颗粒网络的耐久性极佳,该热电织物在10000次拉伸压缩

循环下仍表现出出色的电可靠性。在室温条件下,该Bi₂Te₃织物性能优异,可通过单独的*I*-*V*同时检测温度梯度和压力。

除了提升热电材料性能外,合理的界面结构设计也是提升热电器件转换效率的重要因素之一^[52,60,61]。Ni作为Bi₂Te₃热电器件的阻挡层时,在473 K以上长期服役会在电极与热电材料之间诱发强烈的元素扩散或化学反应,因此低接触电阻、高稳定性且高结合强度的阻挡层材料的开发显得尤为重要。对于n型Bi₂Te₃体系,由于Ni与Bi₂Te₃的热膨胀系数接近且有着较好的润湿效果、导电导热性能,常被用作阻挡层金属。然而,在高温条件下,Ni易与Te元素发生反应,形成脆性的Ni-Te化合物,导致热电性能严重下降甚至器件失效等^[52,60,61]。针对以上问题,Sun等人^[62]提出了一种新的阻挡层设计思路,利用Ti作为n型Bi₂Te₃的阻挡层。接触界面上的Ti层呈现出疏松结构,这种结构特性赋予了Ti层低杨氏模量的优点,并且也为Ti颗粒滑动提供了有利的条件,因而有效地缓解了界面应力。同时,界面反应生成的TiTe₂实现了阻挡层与热电材料间的冶金结合与欧姆接触,形成了高稳定性、低电(热)阻率、高强度的理想界面,实测接触电阻小于3 μΩ cm²。在热测温度 T_h 为523 K时,达到了6.2%的转换效率。即使在523 K下持续运行45天,界面仍能保持10 MPa以上的高结合强度。

此外,Zhang等人^[61]通过比较传统电镀方法与电弧喷涂方法沉积得到的Ni阻挡层,制备了一系列Ni/Bi₂Te₃

接头,结果显示,两种方法得到的Ni阻挡层虽然接触电阻率相当,但电弧喷涂得到的Ni阻挡层结合强度达到12 MPa,在573 K老化后仍然保持较高的结合强度以及稳定的接触电阻增长率,有着更为优异的耐高温性能,为改善Bi₂Te₃基热电器件的热稳定性提供了新的思路.另外,为了解决Sn基焊料与热电粒子间因扩散而形成多孔且易碎的Sn-Te金属间化合物这一问题, Liu等人^[63]在p型Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃热电材料表面沉积Co-P涂层,显著改善了由界面扩散所引起的热电器件的性能退化.在423 K下老化150 h后,有Co-P涂层保护的热电器件内阻仅增大~6%.

5 现存挑战及展望

目前,n型Bi₂Te₃基热电材料及器件在诸多领域展现出了不俗的应用优势.其中,在发电器件中,Bi₂Te₃作为分段式器件的低温段,能够助力实现大温差下的高发电效率,以用于深空探测、航天飞行器等放射性同位素温差发电电源.而Bi₂Te₃基热电制冷器件则已经应用于集成电路和5G/6G通信元件制冷、激光武器和红外探测传感器的制冷与控温、新能源汽车、消费电子、医疗器械等诸多关键领域.本文对n型碲化铋(Bi₂Te₃)材料体系及其热电器件近几年的重要研究进展进行了概述,包括Bi₂Te₃热电材料的基本性质介绍和热电器件在制冷以及发电领域取得的成果.在概括性地列出了基于载流子调节、能带工程、声子工程对热电性能进行优化的实例的同时,也针对Bi₂Te₃在不同维度的热电器件中的表现进行了展示.需要指出的是,尽管Bi₂Te₃是当前唯一商用的近室温热电材料,然而Bi₂Te₃基热电材料仍有很多问题亟待解决.商业使用的类单晶n型Bi₂Te₃较差的力学性能和可加工性限制了其能够加工的最小尺寸,进而限制了微型器件的生产以及在通信

技术、激光制冷等高精尖领域的大规模应用.此外,当前Bi₂Te₃基热电器件普遍存在功耗过高的问题,如何通过材料性能优化以及器件统筹设计来降低功耗、提升制冷效率是未来研究的关键.针对这些现存问题及挑战,未来n型Bi₂Te₃基热电材料可能的发展趋势如下:

(1) 材料性能的优化.针对n型Bi₂Te₃体系,需要进一步研究、探索新的合金化策略、掺杂方式以及加工工艺,获得更优越的热电性能以及机械性能.尤其要重点关注在保持其他优异热电参数的前提下,着重提升其导电性,以实现器件功耗的降低.基于Bi₂Te₃中存在的复杂微观缺陷,通过缺陷工程设计,在阻碍声子传输的同时又有利于载流子传输,进而优化载流子迁移率和热电性能,是需要重点关注的研究方向.

(2) 器件设计与性能提升.针对目前Bi₂Te₃基热电器件所存在的内阻较大和不稳定性等问题,未来研究可集中在热电偶与电极间的耦合,减少器件内阻.合理选择阻挡层材料、几何形状的模拟设计等,提高器件面对热冲击时的稳定性.此外,几何尺寸对热电器件的输出性能产生重要影响,需根据不同的材料性能曲线,开展热电器件的几何拓扑结构分析与设计,以满足热电器件不同方面的性能指标需求.

(3) 商业化应用的扩展推广.目前n型Bi₂Te₃的商业化应用主要受到原料成本以及繁琐制备技术的限制,故在热电器件制备的过程中统一标准,对热电器件的商业化发展有着重要意义.除当前已有的应用场景外,基于Bi₂Te₃基热电器件在近室温区域的发电和制冷方面的优势,需大力开拓更多全新的应用场景.尤其是随着柔性电子等新兴领域的迅速发展,如何实现n型Bi₂Te₃基低维热电器件从实验室成果到应用场景的转化推广,是未来需要考虑的关键点.

参考文献

- 1 Zhao L D. Research progress of thermoelectric energy materials (in Chinese). *J Xihua Univ (Nat Sci Ed)*, 2015, 1: 4–17 [赵立东. 热电能源材料研究进展. 西华大学学报(自然科学版), 2015, 1: 4–17]
- 2 Wang G, Cagin T. Electronic structure of the thermoelectric materials Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ from first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2007, 76: 075201
- 3 Ju H, Kim M, Kim J. A facile fabrication of n-type Bi₂Te₃ nanowire/graphene layer-by-layer hybrid structures and their improved thermoelectric performance. *Chem Eng J*, 2015, 275: 102–112
- 4 You L, Liu Y, Li X, et al. Boosting the thermoelectric performance of PbSe through dynamic doping and hierarchical phonon scattering. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1848–1858
- 5 Liu W, Zhang Q, Lan Y, et al. Thermoelectric property studies on Cu-doped n-type Cu₄Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} nanocomposites. *Adv Energy Mater*, 2011, 1:

577–587

- 6 Li H, Jing H, Han Y, et al. Microstructure and transport properties of copper-doped p-type BiSbTe alloy prepared by mechanical alloying and subsequent spark plasma sintering. *J Alloys Compd*, 2013, 576: 369–374
- 7 Zhang Y, Jia X, Sun H, et al. Suppressing adverse intrinsic conduction of Bi₂Te₃ thermoelectric bulks by Sb and Cu co-substitutions via HPHT synthesis. *RSC Adv*, 2016, 6: 7378–7383
- 8 Pei Y, Zheng L, Li W, et al. Interstitial point defect scattering contributing to high thermoelectric performance in SnTe. *Adv Elect Mater*, 2016, 2: 1600019
- 9 Wei Z, Wang C, You L, et al. Significantly enhanced thermoelectric performance of Cu-doped p-type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ by a hydrothermal synthesis method. *RSC Adv*, 2017, 7: 41111–41116
- 10 Haruna A Y, Luo Y, Ma Z, et al. High thermoelectric performance in Cu-doped Bi₂Te_{2.7}Se_{0.33} due to Cl doping and multiscale AgBiSe₂. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 49259–49269
- 11 Kumar R, Bhatt R, Tewary A, et al. Synergistic effect of Zn doping on thermoelectric properties to realize a high figure-of-merit and conversion efficiency in Bi_{2-x}Zn_xTe₃ based thermoelectric generators. *J Mater Chem C*, 2022, 10: 7970–7979
- 12 Zhu Y K, Sun Y, Dong X, et al. General design of high-performance and textured layered thermoelectric materials via stacking of mechanically exfoliated crystals. *Joule*, 2024, 8: 2412–2424
- 13 Xi L, Pan S, Li X, et al. Discovery of high-performance thermoelectric chalcogenides through reliable high-throughput material screening. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 10785–10793
- 14 Samanta M, Pal K, Waghmare U V, et al. Intrinsically low thermal conductivity and high carrier mobility in dual topological quantum material, n-type BiTe. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 4822–4829
- 15 El-Makaty F M, Ahmed H K, Youssef K M. Review: The effect of different nanofiller materials on the thermoelectric behavior of bismuth telluride. *Mater Des*, 2021, 209: 109974
- 16 Luo K, Chen H, Hu W, et al. Tailoring interfacial states for improved n-type bismuth telluride thermoelectrics. *Nano Energy*, 2024, 128: 109845
- 17 Xiong C L. Study on mobility regulation and thermoelectric properties of N-type bismuth telluride-based alloys (in Chinese). Doctor Dissertation. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2023 [熊成龙. N型碲化铋基金属迁移率调控及其热电性能研究. 博士学位论文. 北京: 中国科学院大学, 2023]
- 18 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 Elec Materi*, 2011, 40: 1095–1099
- 19 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. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 1519–1523
- 20 Puneet P, Podila R, Zhu S, et al. Enhancement of thermoelectric performance of ball-milled bismuth due to spark-plasma-sintering-induced interface modifications. *Adv Mater*, 2013, 25: 1033–1037
- 21 Puneet P, Podila R, Karakaya M, et al. Preferential scattering by interfacial charged defects for enhanced thermoelectric performance in few-layered n-type Bi₂Te₃. *Sci Rep*, 2013, 3: 3212
- 22 Zhang T, Zhang Q, Jiang J, et al. Enhanced thermoelectric performance in p-type BiSbTe bulk alloy with nanoinclusion of ZnAlO. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 022104
- 23 Chen T, Qin X, Ming H, et al. Enhancing thermoelectric performance of n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} through the incorporation of MnSb₂Se₄ nanoinclusions. *Chem Eng J*, 2023, 467: 143397
- 24 Haruna A Y, Luo Y, Li W, et al. Suppression of bipolar excitation and enhanced thermoelectric performance in n-type Bi₂Te₃ with argyrodite Ag₈SnSe₆ inclusion. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 4221–4230
- 25 Sun Y, Wu H, Dong X, et al. High performance BiSbTe alloy for superior thermoelectric cooling. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2301423
- 26 Li S, Chen T, Yang S, et al. Attaining high figure of merit in the N-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}-Ag₂Te composite system via comprehensive regulation of its thermoelectric properties. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15: 36457–36467
- 27 Zhang F, Zhu L, Song M, et al. Giant deformation induced staggered-layer structure promoting the thermoelectric and mechanical performance in n-type Bi₂(Te,Se)₃. *Small*, 2024, 20: 2401070
- 28 Lee S, Jung S, Park G M, et al. Selective dissolution-derived nanoporous design of impurity-free Bi₂Te₃ alloys with high thermoelectric performance. *Small*, 2023, 19: 2205202
- 29 Chen Y L, Analytis J G, Chu J H, et al. Experimental realization of a three-dimensional topological insulator, Bi₂Te₃. *Science*, 2009, 325: 178–181
- 30 Lim Y S, Wi S M, Lee G G. Synthesis of n-type Bi₂Te_{1-x}Se_x compounds through oxide reduction process and related thermoelectric properties. *J Eur Ceramic Soc*, 2017, 37: 3361–3366
- 31 Zheng Y, Zhang Q, Su X, et al. Mechanically robust BiSbTe alloys with superior thermoelectric performance: A case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401391

- 32 Zhao P, Yu F, Wang B, et al. Porous bismuth antimony telluride alloys with excellent thermoelectric and mechanical properties. *J Mater Chem A*, 2021, 9: 4990–4999
- 33 Shi Q, Chen X, Chen Y, et al. Broadening temperature plateau of high zT s in PbTe doped $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ through defect carrier regulation and multi-scale phonon scattering. *Mater Today Phys*, 2022, 22: 100610
- 34 Deng R, Su X, Hao S, et al. High thermoelectric performance in $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.54}\text{Te}_3$ nanostructured with ZnTe. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1520–1535
- 35 Zhuang H L, Hu H, Pei J, et al. High ZT in p-type thermoelectric $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ with built-in nanopores. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 2039–2048
- 36 Liang H, Lou Q, Zhu Y K, et al. Highly enhanced thermoelectric and mechanical properties of Bi-Sb-Te compounds by carrier modulation and microstructure adjustment. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 45589–45599
- 37 Yang G, Sang L, Yun F F, et al. Significant enhancement of thermoelectric figure of merit in BiSbTe-based composites by incorporating carbon microfiber. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2008851
- 38 Zhuang H, Pei J, Cai B, et al. Thermoelectric performance enhancement in BiSbTe alloy by microstructure modulation via cyclic spark plasma sintering with liquid phase. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2009681
- 39 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 Sci*, 2008, 10: 651–658
- 40 Lu T, Wang B, Li G, et al. Synergistically enhanced thermoelectric and mechanical performance of Bi_2Te_3 via industrial scalable hot extrusion method for cooling and power generation applications. *Mater Today Phys*, 2023, 32: 101035
- 41 Chen K, Chen T, Ai L, et al. Enhanced near-room temperature thermoelectric performance and mechanical strength of n-type BiTeSe materials incorporated with Ag_2Se inclusions. *Inorg Chem Front*, 2023, 10: 5292–5302
- 42 Wu G, Zhang Q, Tan X, et al. Bi_2Te_3 -based thermoelectric modules for efficient and reliable low-grade heat recovery. *Adv Mater*, 2024, 36: 2400285
- 43 Zhang Y, Xu G, Nozariasbmarz A, et al. Thermoelectric cooling performance enhancement in BiSeTe alloy by microstructure modulation via hot extrusion. *Small Sci*, 2024, 4: 2300245
- 44 Xu P, Jin K, Yu Y, et al. High-performance Bi_2Te_3 -based thermoelectrics enabled by ≈ 1 nm metal chalcogenide clusters with size-dependent electron and phonon structures. *Adv Funct Mater*, 2024, 2401240
- 45 Jin K, Yang Z, Fu L, et al. All-inorganic halide perovskites boost high-ranged figure-of-merit in $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ for thermoelectric cooling and low-grade heat recovery. *ACS Nano*, 2024, 18: 13924–13938
- 46 Kim S I, Lee K H, Mun H A, et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 2015, 348: 109–114
- 47 Ahmad A, Zhu B, Wang Z, et al. Largely enhanced thermoelectric performance in p-type Bi_2Te_3 -based materials through entropy engineering. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 695–703
- 48 Zhang Q, Liao J, Tang Y, et al. Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 956–963
- 49 Pei J, Shi J, Li H, et al. Design and fabrication of segmented $\text{GeTe}/(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric module with enhanced conversion efficiency. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2214771
- 50 Sun Y, Zhu Y, Wu H, et al. Rational design from materials to devices enables an efficiency of 10.5% based on thermoelectric $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ for power generation. *Energy Environ Sci*, 2024, 17: 738–747
- 51 Qu N, Sun Y, Liu Z, et al. Interfacial design contributing to high conversion efficiency in $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ thermoelectric module with superior stability. *Adv Energy Mater*, 2024, 14: 2302818
- 52 Liu W, Wang H, Wang L, et al. Understanding of the contact of nanostructured thermoelectric n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ legs for power generation applications. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 13093
- 53 Liu Y, Yin L, Zhang W, et al. A wearable real-time power supply with a Mg_3Bi_2 -based thermoelectric module. *Cell Rep Phys Sci*, 2021, 2: 100412
- 54 Yu H, Hu Z, He J, et al. Flexible temperature-pressure dual sensor based on 3D spiral thermoelectric Bi_2Te_3 films. *Nat Commun*, 2024, 15: 2521
- 55 Ke S, Liang D, Nie X, et al. Multi-beam spark plasma sintering and excellent performance of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ /epoxy thermoelectric films with insulating substrates. *Energy Environ Sci*, 2023, 16: 5434–5443
- 56 Zheng Z, Zhong Y, Li Y, et al. Ultrahigh thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ thin films with exceptional flexibility for wearable energy harvesting. *Carbon Energy*, 2024, 6: e541
- 57 Jiang Q, Pan D, Wang Y, et al. High thermoelectric performance related to PVDF ferroelectric domains in P-type flexible PVDF- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ composite film. *Small*, 2024, 20: 2306786
- 58 Chen W Y, Shi X L, Zou J, et al. Wearable fiber-based thermoelectrics from materials to applications. *Nano Energy*, 2021, 81: 105684
- 59 Kwon C, Lee S, Won C, et al. Multi-functional and stretchable thermoelectric Bi_2Te_3 fabric for strain, pressure, and temperature-sensing. *Adv Funct*

- [Mater](#), 2023, 33: 2300092
- 60 Lan Y C, Wang D Z, Chen G, et al. Diffusion of nickel and tin in p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectric materials. [Appl Phys Lett](#), 2008, 92: 101910
- 61 Zhang J, Wei P, Zhang H, et al. Enhanced contact performance and thermal tolerance of $\text{Ni/Bi}_2\text{Te}_3$ joints for Bi_2Te_3 -based thermoelectric devices. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2023, 15: 22705–22713
- 62 Sun Y, Guo F, Feng Y, et al. Performance boost for bismuth telluride thermoelectric generator via barrier layer based on low Young's modulus and particle sliding. [Nat Commun](#), 2023, 14: 8085
- 63 Liu S, Ma L, Zhen C, et al. Enhancing power generation sustainability of thermoelectric pillars by suppressing diffusion at Bi-Sb-Te/Sn electrode interface using crystalline Co-P coatings. [Appl Energy](#), 2023, 352: 121997

Summary for “n型碲化铋基热电材料、器件及应用”

n-type bismuth telluride-based thermoelectric materials, devices, and applications

Jiayi Peng, Dongrui Liu, Bingchao Qin* & Yanling Pei*

Tianmushan Laboratory, Hangzhou 311115, China

* Corresponding authors, E-mail: qinbingchao@buaa.edu.cn; peiyanling@buaa.edu.cn

Thermoelectric (TE) materials can directly convert electricity into thermal energy or vice versa based on Seebeck effect and Peltier effect, providing a feasible scheme to settle the energy shortage problems. To better elucidate TE properties of materials, the figure of merit, $ZT=(S^2\sigma/\kappa)T$ is introduced, where the S , σ and κ represent the Seebeck coefficient, electrical conductivity, and thermal conductivity, respectively. From the presented expression, a satisfactory TE material is supposed to have a relatively high ZT value, that is, a large Seebeck coefficient, a high electrical conductivity, and a low thermal conductivity.

Bismuth telluride (Bi_2Te_3)-based thermoelectric materials, as the only thermoelectric system that has been commercialized at present, are widely used in the fields of near-room temperature refrigeration and low-grade thermoelectric power generation due to their excellent thermoelectric performance in near-room temperature regions. However, due to the narrow band gap, Bi_2Te_3 thermoelectric materials will undergo bipolar diffusion with rising temperature, which will worsen the Seebeck coefficient and thus affect their thermoelectric properties. Therefore, for the Bi_2Te_3 system, how to increase the band gap and increase the carrier concentration to suppress bipolar diffusion has always been the key research direction. For the improvement of thermoelectric performance, the main difficulty lies in the coupling relationship between the thermoelectric performance parameters that determine ZT values, so it is a great challenge to find the decoupling strategy between parameters. In recent twenty years, researchers have explored various strategies to optimize the performance of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials, including carrier adjustment, texture adjustment, energy band engineering, and phonon engineering, etc.

In general, because n-type Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials are mostly “single crystal-like” obtained by zone melting or directional solidification, they are more anisotropic than p-type materials obtained usually by powder sintering. Therefore, some strategies used to improve the p-type Bi_2Te_3 may not be suitable for the optimization of n-type materials. In recent years, researchers have successfully raised the maximum ZT value of the p-type Bi_2Te_3 to ~ 1.5 . Nevertheless, the ZT value of the matching n-type Bi_2Te_3 is only about 1.0, which limits the further development of thermoelectric devices. Therefore, it is of great significance to further improve the thermoelectric performance of the n-type Bi_2Te_3 through a reasonable optimization strategy. Moreover, the mechanical properties should also be taken into account, so as to ensure the stable function of high-performance thermoelectric devices.

In this paper, the recent research achievements in the n-type Bi_2Te_3 thermoelectric system are summarized in detail, and the latest research progress in thermoelectric properties, mechanical properties, and thermoelectric device optimization of this system is comprehensively reviewed. The current challenges and future development trends of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials are discussed in depth. Not only can this work give a comprehensive understanding of the n-type Bi_2Te_3 thermoelectric system, but also it provides a reference for promoting further applications of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials and devices.

thermoelectric technology, n-type Bi_2Te_3 , thermoelectric devices, thermoelectric performance, mechanical properties

doi: [10.1360/TB-2024-0787](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0787)