

引文格式: 曹毅,郭文斌,客洪亮,宗子厚,高兴鹏,吴松全,李诵斌,李阁平. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料输运性质优化策略研究进展 [J]. 铜业工程,2024(1): 100-107.

## Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料输运性质优化策略研究进展

曹毅<sup>1</sup>, 郭文斌<sup>1</sup>, 客洪亮<sup>1</sup>, 宗子厚<sup>1</sup>, 高兴鹏<sup>1</sup>, 吴松全<sup>1</sup>, 李诵斌<sup>1</sup>, 李阁平<sup>1,2</sup>

(1. 江西铜业技术研究院有限公司, 江西南昌 330096; 2. 中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110055)

**摘要:** 随着能源需求的持续增长和不可再生资源的不断耗竭, 世界各国高度关注新型能源的开发, 同时也致力于提高工业废热的回收率和利用率。热电材料是一种能够实现热能和电能直接转换的固态介质, 以其为核心的热电器件不含运动附件且不排放污染物, 已在半导体制冷和局部热管理领域实现商业化, 例如户外制冷机、车载冷柜、光电芯片和功率激光器的控温装置等。热电制冷非常适于小空间热源的主冷却, 可能成为下一代通讯和信息技术的局部热管理难题中唯一可行的解决方案。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基化合物作为近室温区兼具稳定理化性质和优异输运性质的热电材料, 一直受到学术界和产业界的广泛关注。本文在概述热电材料研究背景和制备方法的基础上, 从能带工程、声子散射工程、热变形工艺、结构低维化等方面对热电性能的优化方法进行了归纳, 并对未来机遇进行了展望。

**关键词:** 热电性能; 碲化铋; 能带工程; 声子散射; 技术策略

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2024.01.010

中图分类号: TN304; TB34 文献标识码: A 文章编号: 1009-3842(2024)01-0100-08

热电材料(或称温差电材料)是一类同时具备 Seebeck 效应、Peltier 效应和 Thomson 效应, 并且在适当条件下能够实现电能与热能可逆转换的功能材料<sup>[1-4]</sup>, 其应用方向主要分为发电和制冷两方面。在发电方面, 其利用 Seebeck 效应将热电材料两端的温差直接转换成回路的电势差, 进而驱动载流子定向移动产生电能。例如, 在深空探测领域利用放射性同位素裂变反应产生的温差实现持续的深空供电<sup>[5]</sup>; 在民用领域利用汽车发动机尾气余热发电点亮车灯<sup>[6]</sup>。在制冷方面, 利用 Peltier 效应将电势差转换成材料两端的温度差。例如, 最普遍的便携式制冷柜、汽车中为座椅降温的热电冷却附件等。通常, 热电材料的效率通过无量纲的优值  $zT$  进行评估,  $zT$  计算公式为  $zT = S^2 \sigma T / \kappa$ 。其中,  $S$  是塞贝克系数, 单位为  $\mu\text{V}/\text{K}$ ;  $\sigma$  是电导率, 单位为  $\text{S}/\text{cm}$ ;  $T$  是绝对温度, 单位为  $\text{K}$ ;  $\kappa$  是热导率, 由电子热导率  $\kappa_e$  和晶格热导率  $\kappa_l$  二者共同贡献, 单位为  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。分子上  $S^2 \sigma$  称为功率因子, 功率因子大意味着热电器件在较小的温差下能够输出大的电压和电流, 同时还需要配合尽可能小的热导率以维持温差电动势, 方能使热电优值最大化, 从而获得高的热电转换效率。研究表明, 在一种材料中

很难单独优化电输运参数 ( $S, \sigma$ ) 和热输运参数 ( $\kappa$ ), 调节其中一种变量很可能对其他性质造成负面影响<sup>[7]</sup>。因此, 大部分块体热电材料和器件的  $zT$  值在 1.0 附近, 相应的能量转换效率约为 6%<sup>[8-9]</sup>。根据理论计算, 如果  $zT$  值达到 3, 热能和电能之间的转换效率可以达到 30%<sup>[10]</sup>, 足以与压缩机的制冷能力相媲美。目前提升 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料  $zT$  值的方法主要有: 1) 能带工程<sup>[11]</sup>, 通过添加合适的合金元素与典型的 Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> 或 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> 等合金体系进行固溶, 调节能带结构, 优化载流子输运行为, 改善电导率和 Seebeck 系数, 从而提高热电性能, 或通过调控材料的化学组成、掺杂浓度以及界面和异质结构等, 来优化能级色散关系, 调整能带分布和能级对齐, 增强载流子的选择性传输, 提高功率因子; 2) 声子散射工程<sup>[12]</sup>, 通过有所控制地引入晶格缺陷(如位错、异质界面、孪晶等)或控制晶粒的大小和形貌, 增加散射中心, 降低晶格热导率, 并保持电导率的相对稳定; 3) 热变形工艺<sup>[13]</sup>, 通过热压、热挤、热锻等热变形工艺, 即在高温下对材料施加应力和形变, 来改善晶粒尺寸和排列、晶界特性以及位错、孪晶密度等, 从而引入多重散射效应, 优化载流子迁移率和热导率, 提高功率因

收稿日期: 2023-09-11; 修订日期: 2023-11-24

基金项目: 江西铜业股份有限公司 2023 年度科研项目(YJY2023002)资助

作者简介: 曹毅(1995—), 男, 四川成都人, 博士研究生, 工程师, 研究方向: 高性能热电材料制备工艺、稀贵金属高纯化及透射电子显微学, E-mail: ycao17b@mail.ustc.edu.cn

子和 $zT$ 值。此外。热变形还可能导致复杂介观结构的形成,如通过调控变形条件和工艺参数,在材料中可以诱导形成多尺度微结构、多孔结构或复杂的晶体结构,促进声子散射增强和热传导降低。这有助于维持较高电导率的同时降低热导率,实现热电性能的提升。本文在简述Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料本征性质的基础上,从以上三个方面详述其热电性能提升策略的研究进展,并对未来发展趋势进行展望。

## 1 碲化铋基热电材料的晶体结构与键合性质

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料是由第五、第六主族元素化合而成的层状结构材料,是分子量最大的稳定二元化合物之一,属菱方晶系,空间群为 $R\bar{3}m$ (No.166)<sup>[14]</sup>,图1展示了纯Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>晶体的正空间惯用胞和倒易空间Wigner-Seitz(W-S)原胞<sup>[15]</sup>。沿六面体 $c$ 轴方向观察,原子层以“Te<sub>1</sub>—Bi—Te<sub>2</sub>—Bi—Te<sub>1</sub>—”的方式重复排列,Te<sub>1</sub>—Te<sub>1</sub>之间以van Der Waals键结合,Bi—Te之间为较强的离子—共价混合键。由于van Der Waals键结合能较小,Te<sub>1</sub>—Te<sub>1</sub>所在原子层之间极易发生解理断裂,同时van Der Waals键的存在也是Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>晶体结构各向异性和输运性质各向异性的本质原因<sup>[16]</sup>。

关于碲化铋中化学键性质的详细讨论较少,

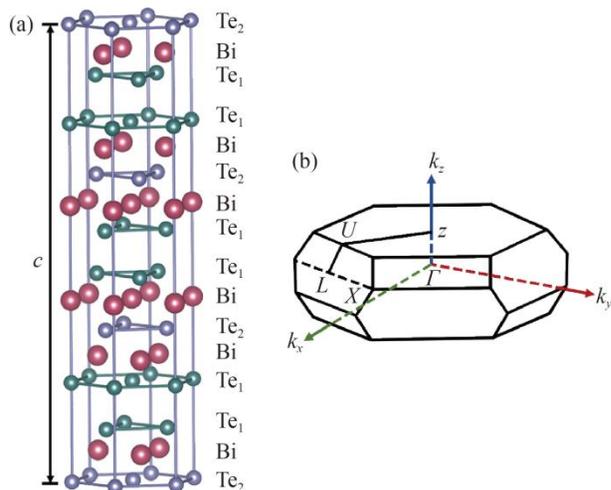


图1 (a)纯Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>的惯用胞及(b)倒易空间W-S原胞  
Fig.1 (a) Conventional unit cell and (b) reciprocal space W-S cell of pure Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

一般认为Bi—Te之间的化学键合兼具离子性和共价性,对此采用基于第一性原理的电子定域化函数(ELF)理论<sup>[17-18]</sup>进行了简要分析。ELF能够呈现三维坐标中电子在不同位矢的局域化程度,是计算材料学领域研究电子结构的重要手段。在密度泛函理论框架下,ELF定义为:

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + \chi^2} \quad \text{式(1)}$$

其中,

$$\chi = \frac{\tau_r - \tau_w}{\tau_h} \quad \text{式(2)}$$

$$\tau_r = \frac{1}{2} \sum_i^{\text{occ}} |\nabla \psi_i|^2, \quad \tau_w = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho},$$

$$\tau_h = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad \text{式(3)}$$

ELF为无量纲物理量,其数值范围由0到1,数值越大意味着空间中某处电子的定域化程度越强。如图2(a, b)所示,分别沿碲化铋(11 $\bar{2}$ 0)面和(0001)面Te<sub>1</sub>原子层绘制了二维切片ELF图,在图中选取(1)~(5)位置将ELF值列于表格中,van Der Waals间隙的Te<sub>1</sub>和Te<sub>1</sub>之间ELF值仅为0.02,表明该区域电子定域性极弱,完全符合分子键的特性;Bi和Te(包括Te<sub>1</sub>, Te<sub>2</sub>)之间ELF值为0.65,表明Bi和Te之间成共价—离子混合键,其共价性略强于离子性。

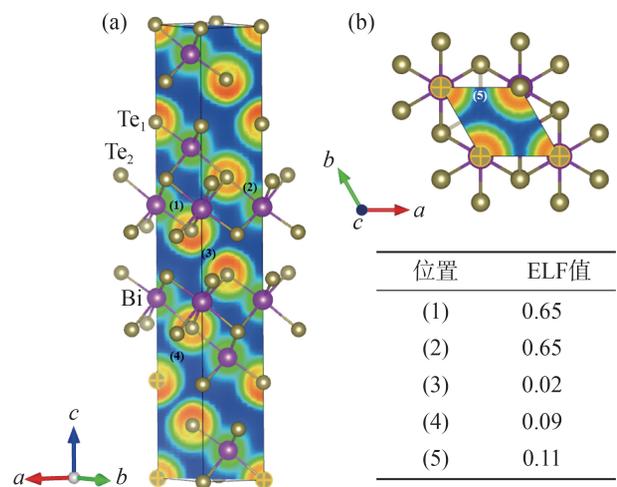


图2 碲化铋晶体(a)(11 $\bar{2}$ 0)晶面和(b)(0001)晶面的ELF图  
(附表为图中对应位置的ELF值)

Fig.2 ELF distribution of (a) (11 $\bar{2}$ 0) crystal plane and (b) (0001) crystal plane in Bismuth Telluride (The attached table displays specific ELF values at corresponding marked sites)

## 2 碲化铋基热电材料的制备及成型

### 方法

热电材料的制备方法有区域熔炼法、晶体提拉法、坩埚下降法、机械合金化(MA)法等。近年来热电材料性能的提升得益于制备技术的进步,对于碲化铋基热电材料体系,借助不同的制备工艺在材料中产生的特殊组织结构,可以实现热电性能的调控。区域熔炼法(简称区熔法)是制备商用碲化铋产品的一种常用方法,该方法最初主要用于材料提纯,后来人们逐渐发现通过区域熔法在生长界面形成的温度梯度,可以控制晶体生长取向,于是利用区熔法生长高织构碲化铋晶体。MA法利用球磨机高速转动所产生的机械能使单质粉末在固相下完成合金化<sup>[19]</sup>,不经过气相或液相反反应,因此不受物质的蒸气压、熔点、活化能等因素的影响,理论上能够获得成分一致、组织均一的合金化合物,在参数适宜的情况下合金粉粒度可以达到纳米级。对碲化铋而言,均匀的合金分布有利于减少电子在输运过程中的散射,从而提高电导率;而细小的晶粒尺寸增加了低频声子的散射,可以降低材料的热导率。因此,MA法制备Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料不失为一种可取的方案。

## 3 热电材料输运性质优化方法

### 3.1 能带工程

能带结构关乎热电材料的电输运特性,理论上通常采用单抛物带(SPB)模型<sup>[20]</sup>描述热电半导体的电输运性质,在该模型下, $S$ 的 $\sigma$ 可表示为式(4,5):

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \frac{\pi^{\frac{2}{3}}}{3n} \quad \text{式(4)}$$

$$\sigma = n\mu e \quad \text{式(5)}$$

从能带角度优化热电材料 $zT$ 值的途径主要包括共振能级优化、能带简并度提升和能量过滤效应三方面。共振能级优化通常是通过向体系中掺杂电子亲和势相近的元素,来改变电子态在能量空间的分布,增加费米面附近的电子态,并形成多能谷能带结构强化谷间的散射,进而提高材料的电输运性质。Heremans等<sup>[21]</sup>研究表明,向晶格中

Te位掺入2%的Tl元素能有效地在费米面附近引入电子共振态,使费米能级附近能带曲率显著提高,增大电子有效质量( $m^*$ ),从而使Seebeck系数增加,最终在500℃获得1.5的热电优值。此外,提高能带简并度也是优化能带的一种方式,这种方式一般只能在对称度高的晶体中带边能量差异不大的能带之间进行,通过引入缺陷或调节组分,使曲率较大和较小的能带峰顶或谷底重合来提升能带简并度,从而降低载流子在能带间跃迁的势垒,最终达到协同优化 $\sigma$ 和 $S$ 的目的。Pei等<sup>[22]</sup>利用杂质固溶,在热电体系的Te位置换15%的Se元素,使价带中的 $\Sigma$ 带产生12重简并,最终该材料能谷数增大4倍。不仅如此,在230℃下能带结构中的L带和 $\Sigma$ 带再次发生简并,两条能带协同参与载流子输运,最终使体系 $zT$ 值提升3倍。再者,能量过滤效应也能用于同步优化 $\sigma$ 和 $S$ 。由于在碲化铋基热电体系中,低能载流子不仅不能提升电导率,还会降低温差电动势,综合起来使功率因子严重恶化。在热电材料基体中有目的地引入纳米颗粒相或异质界面,利用异质晶格和界面对散射载流子能量的选择性,增大低能载流子的散射率,最终筛选出对 $S$ 有贡献的载流子。Li等<sup>[23]</sup>向p型碲化铋中引入硬质相碳化硅,由于二者具有相似的晶面间距,故产生大量共格异质界面,这类界面不利于低能载流子输运,最终在显著提升 $S$ 的同时不会对 $\sigma$ 产生明显影响。

### 3.2 声子散射工程

固体理论指出晶格振动波具有量子化的特征,晶格热导率以声子振动为媒介,晶体中热传导可以形象化为声子在温场下的输运。声子输运过程中会受到不同类型的散射<sup>[24]</sup>,主要包括:1)电子或空穴对声子的散射;2)声子之间的散射;3)缺陷对声子的散射。其中,通过工程方法调控的大部分是第三种。实际材料中存在各种缺陷,根据其空间尺度大体可以分为点缺陷、线缺陷和面缺陷等。通过控制这些缺陷的分布状态和空间尺度可以为声子散射提供有利条件。热电材料的热导率以晶格热导率为主,与电学性质并无直接耦合。因此,通过人为引入占位缺陷、反相畴界、异质界面等多尺度结构缺陷,可以散射不同频段的声子,从而明显弱化晶格热导率。2015年, Kim等<sup>[25]</sup>基于

(Bi, Sb)Te—Te相图,在p型碲化铋晶格中引入过饱和Te,使体系到达共晶区。随后,Te以液态形式被挤出,在晶间诱发高密度位错网格,大量位错有效散射长波声子,进而大幅减小晶格热导率,在室温附近获得1.86的热电优值。利用共晶液相辅助引入位错的做法得到了广泛研究和拓展,例如Zhuang等<sup>[26]</sup>在加压的同时使温度在共晶温度上下往复波动,材料循环经历固相—共晶—液相的过程,从而使塑性变形得以充分进行,产生高密度位错,最终显著减小晶格热导率,使热电优值在中温附近达到1.5。前述引入高密度线缺陷的手段通常采用物理或机械方法,此外,基于化学方法的纳米化工艺也是一类强化声子散射的有效途径。Yang等<sup>[27]</sup>基于溶剂热法制备了n型碲化铋纳米粉体,随后利用放电等离子烧结快速形成块体,这仍然能保持纳米级晶粒和高密度晶界,从而强化对中频声子的散射,将室温附近热导率降至0.5 W/(m·K)以下。Tang等<sup>[28]</sup>采用旋转熔体甩带法制备了具有片层组织微结构的p型碲化铋块材,实验表明这种独特的片层组织可以显著散射声子,弱化晶格热导,其热电优值在室温高达1.4。类似手段还可以调节材料的结晶度,例如Xie等<sup>[29-30]</sup>采用高速旋转熔体在碲化铋块体中获得了一种特殊的晶相组合,这种复合组织由非晶相区、细纳米晶相区和纳米晶相区构成,由于引入大量界面和原子高度无序的非晶相区,声子输运严重受阻,最终在室温下获得1.6的热电优值。此外,异质原子固溶也是调控热电材料声子散射率的重要手段。Hao等<sup>[31]</sup>向p型碲化铋体系中掺入少量Cu原子,实验表明,无论是否保持p型碲化铋中Sb的原子比,Cu都会选择性地占据Sb位,这种置换型占位缺陷增强了对声子的散射,降低了晶格热导率,最终在中温区获得高达1.4的热电优值。

### 3.3 热变形工艺

碲化铋作为一类本征强各向异性层状晶体,具有利用取向调控热电输运性质的天然有利条件。热变形是指在一定温度和外力下使材料产生宏观塑性变形,其微观尺度伴随着晶粒破碎、晶界迁移、取向调整和位错滑移等,最终在细化晶粒的同时加强材料织构。热变形的主要途径是热锻和热挤,大变形不仅带来晶格层面的变化,也会引起电

子空穴对的重组,产生类施主效应,进而调节载流子浓度和迁移率<sup>[32]</sup>。

热挤压工艺可以追溯到1998年,Seo等<sup>[33]</sup>制备了SbI<sub>3</sub>复合的n型碲化铋材料,挤压前在300~400℃之间充分保温,挤压比为20:1,挤压后材料中产生高密度位错,平均粒径小于1 μm。热挤压过程中伴随动态再结晶,织构化程度显著加强。在440℃热挤温度下,n型碲化铋的 $zT$ 峰值达到0.92。Zhu等<sup>[34]</sup>对p型碲化铋进行热锻,实验表明该过程中材料循环经历强机械载荷,晶粒多次再结晶,内部出现密集的晶格缺陷,显著阻碍声子输运,降低热导率。Zhang等<sup>[35]</sup>从理论角度揭示了热电体系中点缺陷的生成机制,实验表明,热变形会促使阳离子脱离晶格产生空位,诱导类施主效应,通过控制变形温度可以为晶格中反占位缺陷提供迁移能,使其跨越势垒重新成为电子型空位,增大载流子浓度。Yan等<sup>[36]</sup>采用多段热压法对n型碲化铋进行细晶处理,通过电子背散射衍射观察到强织构。最后一道热压后,功率因子提升近1.5倍,热电优值甚至高于1。多段热锻在n型碲化铋中的应用效果更加显著,Hu等<sup>[37]</sup>通过该方法将n型碲化铋在中温区的热电优值提升至1.2,如图3所示。

### 3.4 纳米化与低维化

早在20世纪末,Dresselhaus等<sup>[38]</sup>就提出了低维材料的纳米热电效应,开启了纳米热电材料的研究热潮。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基材料作为室温附近性能最优的热电材料,其柔性热电器件在可穿戴电子设备、物联网芯片传感器、植入医疗等领域有着广泛的应用。但现有方法制备的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料存在热电性能低、力学稳定性差、加工工艺复杂等问题,阻碍了其应用的推广。鉴于此,深圳大学范平教授课题组和澳大利亚陈志刚教授课题组创新性地采用定向热诱导扩散工艺制备出高(001)择优取向的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基薄膜,有效提升了电输运性能和机械性能,并通过引入Ag所形成的点缺陷、界面缺陷等多类型缺陷的作用,强化了声子散射,显著降低了薄膜晶格热导率,最终大幅提高了薄膜的热电性能(室温 $zT$ 值约1.2)及高柔性(在8 mm弯曲半径下2000次弯曲测试后 $\Delta R < 5\%$ )<sup>[39]</sup>。他们采用同样的方法在柔性聚酰亚胺衬底上制备n型Te嵌入的

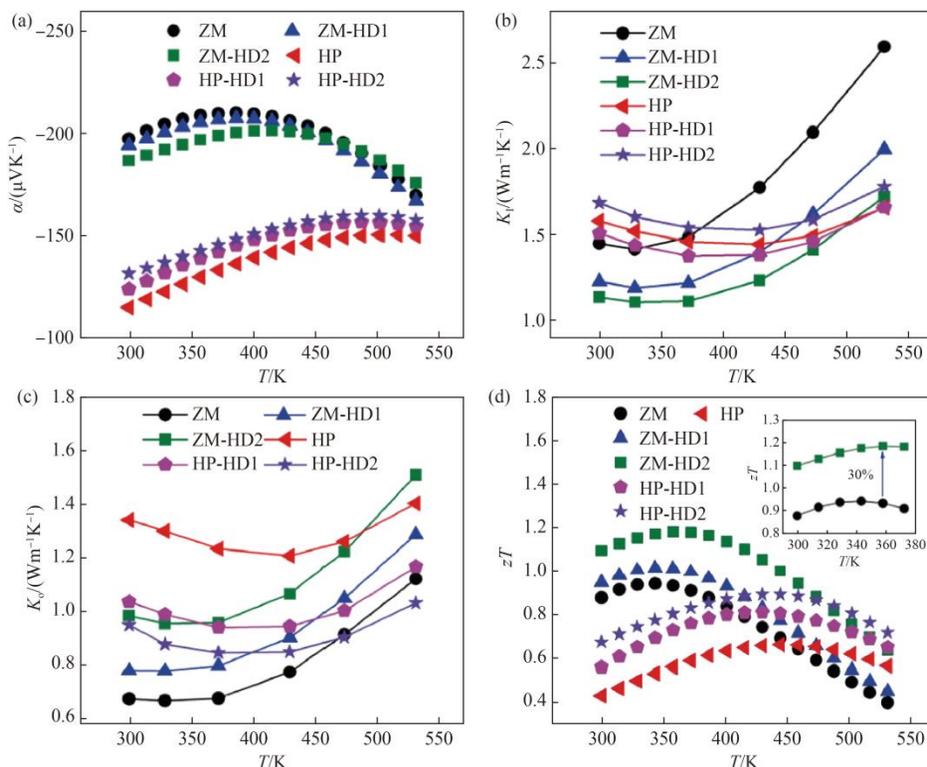


图3 热锻碲化铋热电性能

(a)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  块体样品塞贝克系数; (b) 面内方向热导率; (c) 面外方向热导率; (d)  $zT$  值随温度的变化

Fig.3 Thermoelectric properties of HD  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

(a) Temperature dependences of Seebeck coefficient; (b) In-plane thermal conductivity;

(c) Out-of-plane thermal conductivity; (d)  $zT$  for all  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$  bulk samples<sup>[37]</sup>

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  柔性热电薄膜, 通过调节热扩散温度可以调控 Te 的嵌入, 在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$  界面引入能量过滤效应, 提高材料的塞贝克系数 (约  $160 \mu\text{V}/\text{K}$ )<sup>[40]</sup>。南方科技大学何佳清教授团队通过自上而下的方法, 从单晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基块体材料中剥离出厘米尺寸的薄膜, 薄膜兼具高功率因子和高柔性, 在 4 mm 弯曲直径下反复弯折超过 1000 次, 薄膜电导率仅下降 9%。最终, p 型和 n 型薄膜的  $zT$  值分别达到 0.9 和 1.1。组装成的柔性热电发电器件, 在温差为 60 K 时产生的电压和最大功率密度分别为 111 mV 和  $321 \text{ W}/\text{m}^2$ <sup>[41]</sup>。

#### 4 结论与展望

本文概述了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料的本征性质及主要改性策略。从近年来的研究结果来看, p 型材料性能相比 n 型材料更易于提升, 而 n 型材料作为热电器件的短板一直备受关注, 其本征的强各向异性为实施各种改性策略 (包括热锻、热压、热挤等)

提供了有利条件, 但面向器件集成, 目前的性能还远远不够。在近年高优值 ( $zT > 1$ )  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电材料方面, 李敬锋教授等<sup>[42]</sup>做了系统梳理, 如图 4 所示, 可见, p 型材料具有较高的  $zT$  值, 而 n 型材料的峰值  $zT$  值在较高温度下获得。即使对 n 型材料采用和 p 型材料相同的多晶制备工艺, 也未实现预期的性能提升。

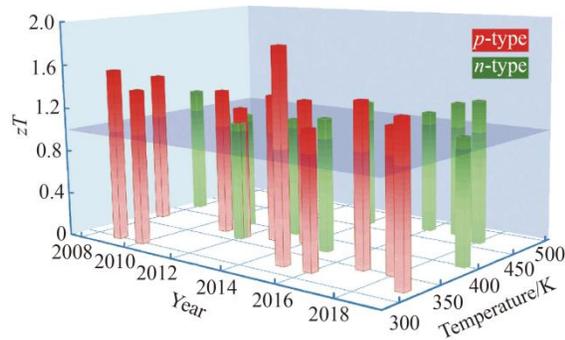


图4 高热电优值 ( $zT > 1$ ) p 型、n 型碲化铋热电材料汇总  
Fig.4 Collections of high peak ( $zT > 1$ ) in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based materials<sup>[42]</sup>

当前市面上主流的区熔晶棒和粉末冶金晶棒(块)各有利弊,前者热电性能较好但均匀性、机械加工性差,难以进入高端市场;后者加工性能和力学性能普遍较好,但取向性差、热电性能优势不明显。未来,碲化铋基热电材料的创新点在于两个方面:首先在成分设计上,可以利用机器学习等技术进行组分优化探索;其次在制备与成型方法方面,可以将低维生长技术与块体热变形工艺相结合,进一步探索取向工程、织构工程、尺寸效应等方面的综合运用。

此外,当前优化热电材料微结构、输运性能和加工性能的技术策略虽各有优势并取得了一定成效,但从理论层面建立化学成分—微/介观结构—变形工艺—输运性能之间的关系有待进一步发展。

#### 参考文献:

- [1] YAN Q Y, KANATZIDIS M G. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices[J]. *Nature Materials*, 2021(21): 503.
- [2] WITTING I T, CHASAPIS T C, RICCI F, PETERS M, HEINZ N A, HAUTIER G, SNYDER G J. The thermoelectric properties of bismuth telluride [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019(5): 1800904.
- [3] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to Devices [J]. *Chemical Reviews*, 2020(120): 7399.
- [4] 胡晓凯, 张双猛, 赵府, 刘勇, 刘玮书. 热电器件的界面和界面材料[J]. *无机材料学报*, 2019(34): 269.
- [5] YANG J H, CAILLAT T. Thermoelectric materials for space and automotive power generation[J]. *MRS Bulletin*, 2011(31): 224.
- [6] BUCKLE J R, KNOX A, SIVITER J, MONTECUCCO A. Autonomous underwater vehicle thermoelectric power generation[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2013(42): 2214.
- [7] SONI A, YANYUAN Z, LIGEN Y, AIK M K K, DRESSELHAUS M S, XIONG Q. Enhanced thermoelectric properties of solution grown Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> nanoplatelet composites[J]. *Nano Letters*, 2012(12): 1203.
- [8] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity [J]. *Journal of Materiomics*, 2015(1): 92.
- [9] SOOTSMAN J R, CHUNG D Y, KANATZIDIS M G. New and old concepts in thermoelectric materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009(48): 8616.
- [10] XIE M, GRUEN D M. Potential impact of zT=4 thermoelectric materials on solar thermal energy conversion technologies [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010(114): 14339.
- [11] PEI Y Z, WANG H, SNYDER G J. Band engineering of thermoelectric materials [J]. *Advanced Materials*, 2012(24): 6125.
- [12] WANG H X, LUO G Q, TAN C, XIONG C L, GUO Z, YIN Y N, YU B, XIAO Y K, HU H Y, LIU G Q, TAN X J, NOUDEM J G, JIANG J. Phonon engineering for thermoelectric enhancement of p-type bismuth telluride by a hot-pressing texture method [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020(12): 31612.
- [13] XU Z J, HU L P, YING P J, ZHAO X B, ZHU T J. Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p-type (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials by hot deformation [J]. *Acta Materialia*, 2015(84): 385.
- [14] HONG M, CHEN Z G, ZOU J. Fundamental and progress of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thermoelectric materials [J]. *Chinese Physics B*, 2018(27): 048403.
- [15] POMRANING G C. The wigner-seitz cell; A discussion and a simple calculational method [J]. *Nuclear Science and Engineering*, 2017(17): 311.
- [16] YOUN S J, FREEMAN A J. First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [J]. *Physical Review B*, 2001(63): 085112.
- [17] 卢天, 陈飞武. 电子定域化函数的含义与函数形式 [J]. *物理化学学报*, 2011(27): 2786.
- [18] SAVIN A, NESPER R, WENGERT S, FÄSSLER T F. ELF: The electron localization function [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997(36): 1808.
- [19] GILMAN P S, BENJAMIN J S. Mechanical alloying [J]. *Annual Review of Materials Science*, 1983(13): 279.
- [20] LOU L Y, YANG J, ZHU Y K, LIANG H, ZHANG Y X, FENG J, HE J, GE Z H, ZHAO L D. Tunable electrical conductivity and simultaneously enhanced thermoelectric and mechanical properties in n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> [J]. *Advanced Science*, 2022(9): 2203250.
- [21] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, SARAMAT A, KUROSAKI K, CHAROENPHAKDEE A, YAMANAKA S, SNYDER G J. Enhancement of

- thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states [J]. *Science*, 2008(321): 554.
- [22] PEI Y Z, SHI X Y, LALONDE A, WANG H, CHEN L D, SNYDER G J. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics [J]. *Nature*, 2011(473): 66.
- [23] LI J H, TAN Q, LI J F, LIU D W, LI F, LI Z Y, ZOU M M, WANG K. BiSbTe-Based nanocomposites with high ZT: the effect of sic nanodispersion on thermoelectric properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2013(23): 4317.
- [24] HOLLAND M G. Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies [J]. *Physical review*, 1964(134): A471.
- [25] KIM S I, LEE K H, MUN H A, KIM H S, HWANG S W, ROH J W, YANG D J, SHIN W H, LI X S, LEE Y H, SNYDER G J, KIM S W. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics [J]. *Science*, 2015(348): 109.
- [26] ZHUANG H L, PEI J, CAI B, DONG J, HU H, SUN F H, PAN Y, SNYDER G J, LI J F. Thermoelectric performance enhancement in BiSbTe alloy by microstructure modulation via cyclic spark plasma sintering with liquid phase [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021(31): 202009681.
- [27] YANG L, CHEN Z G, HONG M, HAN G, ZOU J. Enhanced thermoelectric performance of nanostructured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> through significant phonon scattering [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015(7): 23694.
- [28] TANG X F, XIE W J, LI H, ZHAO W Y, ZHANG Q J, NIINO M. Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with layered nanostructure [J]. *Applied Physics Letters*, 2007(90): 012102.
- [29] XIE W J, TANG X F, YAN Y G, ZHANG Q J, TRITT T M. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2009(94): 102111.
- [30] XIE W J, HE J, KANG H J, TANG X F, ZHU S, LAVER M, WANG S Y, COPLEY J R D, BROWN C M, ZHANG Q J, TRITT T M. Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanocomposites [J]. *Nano Letters*, 2010(10): 3283.
- [31] HAO F, QIU P F, SONG Q F, CHEN H Y, LU P, REN D D, SHI X, CHEN L D. Roles of Cu in the enhanced thermoelectric properties in Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> [J]. *Materials*, 2017(10): 251.
- [32] 翟仁爽, 吴业浩, 朱铁军, 赵新兵. 高效碲化铋基热电材料中热变形诱导的多尺度微结构效应 [J]. *机械工程材料*, 2017(41): 11.
- [33] SEO J, LEE C, PARK K. Effect of extrusion temperature and dopant on thermoelectric properties for hot-extruded p-type Te-doped Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> and n-type SbI<sub>3</sub>-doped Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub> [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 1998(54): 135.
- [34] ZHU T J, XU Z J, HE J, SHEN J J, ZHU S, HU L P, TRITT T M, ZHAO X B. Hot deformation induced bulk nanostructuring of unidirectionally grown p-type (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(1): 11589.
- [35] ZHANG Q, GU B C, WU Y H, ZHU T J, FANG T, YANG Y X, LIU J D, YE B J, ZHAO X B. Evolution of the intrinsic point defects in bismuth telluride-based thermoelectric materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019(11): 41424.
- [36] YAN X, POUDEL B, MA Y, LIU W S, JOSHI G, WANG H, LAN Y, WANG D, CHEN G, REN Z F. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> [J]. *Nano Letters*, 2010(10): 3373.
- [37] HU L P, WU H J, ZHU T J, FU C G, HE J Q, YING P J, ZHAO X B. Tuning multiscale microstructures to enhance thermoelectric performance of n-type bismuth-telluride-based solid solutions [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015(5): 1500411.
- [38] HICKS L D, DRESSELHAUS M S. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor [J]. *Physical Review B*, 1993(47): 16631.
- [39] ZHENG Z H, SHI X L, AO D W, LIU W D, LI M, KOU L Z, CHEN Y X, LI F, WEI M, LIANG G X, FAN P, LU G Q, CHEN Z G. Harvesting waste heat with flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric thin film [J]. *Nature Sustainability*, 2022(6): 180.
- [40] AO D W, LIU W D, CHEN Y X, WEI M, JABAR B, LI F, SHI X L, ZHENG Z H, LIANG G X, ZHANG X H, FAN P, CHEN Z G. Novel thermal diffusion temperature engineering leading to high thermoelectric performance in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based flexible thin-films [J]. *Advanced*

- Science, 2021(9): 202103547.
- [41] LU Y, ZHOU Y, WANG W, HU M Y, HUANG X G, MAO D S, HUANG S, XIE L, LIN P J, JIANG B B, ZHU B, FENG J H, SHI J X, LOU Q, HUANG Y, YANG J M, LI J H, LI G D, HE J Q. Staggered-layer-boosted flexible Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films with high thermoelectric performance [J]. Nature Nanotechnology, 2023 (5) : 01457.
- [42] PEI J, CAI B, ZHUANG H L, LI J F. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges [J]. National Science Review, 2020 (7): 1856.

## Research Progress on Optimization Strategies for Transport Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Thermoelectric Materials

CAO Yi<sup>1</sup>, GUO Wenbin<sup>1</sup>, KE Hongliang<sup>1</sup>, ZONG Zihou<sup>1</sup>, GAO Xingpeng<sup>1</sup>, WU Songquan<sup>1</sup>, LI Songbin<sup>1</sup>, LI Geping<sup>1,2</sup>

(1. Jiangxi Copper Technology Research Institute Co., Ltd., Nanchang 330096, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110055, China.)

**Abstract:** With the increasing energy demand and the depletion of non-renewable resources, efforts have been made worldwide to develop new types of energy while also improving the recovery and utilization efficiency of industrial waste heat. Thermoelectric materials are solid-state mediums with capable of converting thermal energy into electrical energy directly. The thermoelectric devices which based on these materials do not contain moving accessories and do not emit pollutants, have been commercialized in the fields of semiconductor refrigeration and local thermal management, such as outdoor refrigerators, onboard coolers, temperature control devices for optoelectronic chips and power laser diodes and so on. Thermoelectric cooling is particularly suitable for active cooling of small-space heat sources and may become the only feasible solution to the thermal management challenges in the next generation of communication and information technology. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based compounds, possessing stable physical and chemical properties as well as excellent transport properties in the near room temperature range, have attracted significant attention from the academic and industrial communities as thermoelectric materials. This review provided an overview of the research background of thermoelectric materials and summarized various technical strategies for optimizing thermoelectric performance, including band engineering, phonon scattering engineering, thermal deformation processing, and structural low-dimensionalization. Finally, the challenges and opportunities for future thermoelectric materials were prospected.

**Key words:** thermoelectric performance; bismuth telluride; band engineering; phonon scattering; technology strategy

doi: 10.3969/j.issn.1009-3842.2024.01.010