第 49 卷第 7 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 7
2021 年 7 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　July，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200925

综 合 评 述

热电材料的研究现状与未来展望

徐　庆[1]，赵琨鹏[2]，魏天然[2]，仇鹏飞[1]，史　迅[1]

(1. 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；
2. 上海交通大学材料科学与工程学院，上海 200240)

摘　要：热电材料可以实现热能和电能的直接相互转换，在温差发电和固态制冷等领域具有重要应用，受到了学术界和工业界的广泛关注。本工作首先简述了热电材料研究的相关背景，然后根据材料工作的温度，对室温附近、中温区以及高温区一些典型热电材料的最新研究进展进行了概述，重点介绍了材料的晶体结构特点和性能优化策略。在此基础上阐述了热电能量转换技术在材料、器件和研发模式等方面所面临的困难和挑战。最后，对热电材料未来的发展方向提出了展望。

关键词：热电材料；热电优值；热导率；电导率
中图分类号：TG132.2+4, TN304.2　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1296–10
网络出版时间：2021–06–29



Development and Prospects of Thermoelectric Materials

XU Qing[1], *ZHAO Kunpeng*[2], *WEI Tianran*[2], *QIU Pengfei*[1], *SHI Xun*[1]
(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Thermoelectric materials (TE), which enable the direct energy conversion between heat and electricity, have attracted global attention in both academic and industrial sections, due to their significant applications in power generation and refrigeration. In this review, the research background of thermoelectrics will be introduced first, while the recent progress on several widely studied thermoelectric materials will be overviewed according to their working temperatures. In particular, their crystal structure characteristics and performance optimization strategies will be highlighted. The difficulties and challenges faced in thermoelectric technology, in terms of materials development, device fabrication and *R&D* modes, will be discussed. Finally, the prospect and expectation for the further development of thermoelectrics will be put forward.

Keywords: thermoelectric materials; thermoelectric figure of merit; thermal conductivity; electrical conductivity

热电材料又称为温差电材料，是一种依靠材料内载流子的运动来实现热能和电能直接相互转换的新型半导体功能材料。当材料两端存在温差时，温度会驱动载流子从高温端移动至低温端，产生电势差，用导线与负载相连即可对负载供电，此发电效应称为泽贝克效应(Seebeck effect)；反之，若给材料通电，载流子在移动的同时会携带热能，从而不断将材料一端的热量吸收并传输到另一端释放，产生冷却的效果，此制冷效应称为佩尔捷效应(Peltier effect)。将 *n* 型和 *p* 型半导体热电材料按电串联、热并联的方式组合起来即可制成温差发电器或热电制冷器，可通过叠加单个材料的热电效应，满足不同应用场合的需求。热电能量转换技术需要同时具有性能优异且相匹配的 *n* 型和 *p* 型材料来实现高效的能量转换[1–2]。

热电能量转换效率主要由材料的性能优值 *zT*(=

收稿日期：2020–12–17。　修订日期：2021–01–20。
基金项目：国家自然科学基金(2018YFB0703600)。
第一作者：徐　庆(1993—)，男，博士研究生。
通信作者：赵琨鹏(1989—)，男，博士，助理教授
史　迅(1976—)，男，博士，研究员

Received date: 2020–12–17.　**Revised date:** 2021–01–20.
First author: XU Qing (1993–), male, Doctoral candidate.
Correspondent author: ZHAO Kunpeng (1989–), male, Ph.D., Assistant Professor.
E-mail: zkp.1989@sjtu.edu.cn
SHI Xun (1976–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

$S^2\sigma T/\kappa$)决定，优良的热电材料需要具有高 Seebeck 系数以产生大的电势差，高的电导率 σ 以减少 Joule 热损失，同时还需要低的热导率 κ 以防止热量散失。这几个性能参数相互依赖，相互耦合，难以进行独立调控，这也是热电材料的性能难以提高的本质原因。对上述热电参数进行解耦从而实现高热电优值 zT 一直是本领域长期以来的核心目标和难点。热电材料种类繁多，按工作温度区间可分为 3 种：室温附近(300~500 K)，中温区(600~900 K)和高温区(>1 000 K)热电材料，如图 1 所示。其中，室温附近热电材料主要包括传统的 Bi_2Te_3 基材料[3–4]和近几年开发的 MgAgSb[5]和 Mg_3Bi_2[6]材料等；中温区热电材料主要包括 PbTe[7]、$CoSb_3$ 基方钴矿[8]、GeTe[9]、$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$[10]、类金刚石化合物[11–12]、SnSe[13]、Mg_3Sb_2[14]、BiCuSeO[15]等；高温区热电材料除传统的 SiGe 合金[16]外，还包括近年来开发出的高性能半哈斯勒(half-Heusler)合金[17]、La_3Te_4[18]和 Cu_2X(X= S, Se, Te)[19]等。

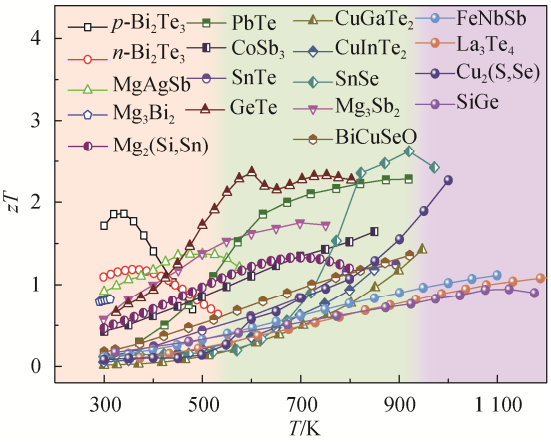


图 1　典型热电材料的热电优值随温度的变化

Fig. 1　Dimensionless figure of merit zT *vs.* temperature for some typical thermoelectric materials

热电效应的发现已有近 200 年，由于早期材料制备技术的限制，热电效应首先在金属材料中被发现。然而，金属材料载流子浓度太高，导致它们的 Seebeck 系数极小，热电性能差，热电能量转换效率低，只在探温热电偶方面获得了应用。进入 20 世纪 50~60 年代，随着固体物理等学科的发展以及大量半导体材料的发现，热电材料迎来了第 1 个快速发展高峰。Bi_2Te_3 基、PbTe 基、SiGe 基化合物是这一时期高性能热电材料的典型代表。它们具有合适的禁带宽度、大的载流子迁移率、高晶体结构对称性导致的理想能带结构以及由重元素或复杂结构构成导致的低热导率等，因此热电优值 zT 历史性地达到 1.0 左右，成为迄今为止最重要也是应用最广泛的热电材料。20 世纪 70 年代起，由于电热输运参数的强烈耦合作用，被动式寻找具有较好电热解耦的半导体热电材料遇到了极大的挑战和瓶颈，热电材料的研究陷入长期停滞的阶段。直到 20 世纪 90 年代，一些可将电子和声子的输运进行分离进而独立调控的新思路、新理论相继被提出，新的热电材料体系以及新的性能优化方法的研究迎来了又一黄金时期。其中，Slack 提出的“声子玻璃–电子晶体”[20]概念热电材料和 Hicks 提出的低维化、纳米化策略[21]是最具代表性的两个方向性工作，前者希望通过晶体结构的设计和优化将热电材料中电子和声子的输运进行剥离进而分别优化，而后者则利用低维化和纳米化的手段对电子和声子进行针对性的调控。上述两种策略均获得了极大成功，经过 10 余年的发展，材料的热电优值从 1.0 逐步提高到 2.0 左右。进入 21 世纪，诸多热电输运新效应、新机制、新材料以及合成新方法相继被发现，为热电材料的高性能化提供了新的研究思路及解决方案。通过多尺度多层次微观结构的设计与调控，有效引入声子和电子不同尺度的选择性散射机制，实现了电热输运的协同优化和热电性能的显著提升。利用该方法，PbTe[22]和填充方钴矿材料[23]的热电优值 zT 分别提升至 2.0 左右。采用能带工程策略如能带简并、能级共振可有效优化材料的电输运性能。由于共振能级的出现，p 型 PbTe 的热电优值 zT 可从 0.7 提高到 1.5[24]。此外，“声子玻璃–电子晶体”的概念进一步被拓展至“声子液体–电子晶体”，突破了晶格热导率在晶态材料中的限制，并引出一大批新型高性能热电材料[19,25–29]，如 Cu_2Se 和 Cu_2S 的最高 zT 值分别达到 2.6[27]和 1.9[28]。近年来，一些新型热电材料体系也表现出优异的电热输运特性，如 $Mg_3(Sb, Bi)_2$[6,14,30–33]、SnSe[13,34–37]、BiCuSeO[15]、类金刚石材料[11–12,38–42]等在室温附近或中温区均表现出较为优异的热电性能。同时，柔性电子的迅速发展催生了 Ag_2S 基无机热电材料的研究热潮，它兼顾高电子输运性能和高柔性特征，将两者的优点融为一体，展现出极高的学术价值和应用前景[43–44]。

1　研究现状

1.1　室温附近热电材料

Bi_2Te_3 基化合物是最经典的热电材料体系之一，也是目前室温附近综合性能最好、真正实现商业化应用的热电材料。Bi_2Te_3 是一种典型的窄禁带

半导体，带隙约 0.15 eV，属于菱方晶系(空间群 $R\bar{3}m$)，原子呈层状排列，层与层之间通过较弱的 Te–Te van der Waals 力连接。因此，该材料具有明显的各向异性，在层间和层内方向表现出截然不同的电热输运性能。目前 Bi_2Te_3 基热电材料的研究主要是通过制备工艺创新来精细调控晶体缺陷和微观结构，进而实现性能的优化和提升[3–4, 45–49]。主要研究方向之一是纳米化，如通过机械合金化/高能球磨、熔融甩带等方法结合快速烧结技术(放电等离子烧结)制备晶粒细小、包含多种晶体缺陷(点缺陷、位错等)的块体材料以降低热导率。采用球磨和热压获得的 Bi_2Te_3 块体材料热电性能优异，室温热导率比区熔法生长的材料低 30%左右，373 K 时 zT 值达到 1.4[4]。主要研究方向之二是织构化，如通过热锻等方法制备具有高度取向的多晶块体材料，利用面内方向良好的综合性能提高材料整体的 zT 值。Hu 等通过多次热变形处理，在增强晶粒取向度的同时，引入了多尺度的微观缺陷，获得的 p 型材料 zT 值达到 1.3[45]，n 型材料 zT 值可以达到 1.2[48]。目前 p 型 $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ 材料的 zT 值有文献报道达 1.86(320 K)[3]，但普遍认为其值在 1.3~1.4 左右[46–49]。

由于 Bi_2Te_3 基材料成本较高，特别是 Te 元素地壳丰度非常低，加之 Bi_2Te_3 晶体材料容易发生解理断裂，因此人们一直在寻找新型室温区高性能热电材料。其中 Ag_2Se 为最具代表性的热电化合物，其室温相为正交结构(空间群 $P2_12_12_1$)。n 型 Ag_2Se 基体材料的室温 zT 值可达 0.6，通过对 Ag 和 Se 元素配比的优化可将 zT 值提高至 0.8 以上[50]。最近 Jood 等揭示了 Ag_2Se 中单斜结构的亚稳相对材料性能的影响，并通过引入轻微过量的的 S 和 Se，抑制了亚稳相的生成，显著提高了迁移率，同时缺陷结构导致了材料低的热导率，使其室温附近 zT 值达到 0.9~1.0[51]。2019 年发现了另一种有望取代 Bi_2Te_3 基材料的体系，即 Mg_3Bi_2 基热电材料。美国休士顿大学和麻省理工学院的研究团队基于 n 型 Mg_3Bi_2 半金属材料通过固溶 Sb 制备出一种新型室温热电材料，其热电优值在 350 K 时达到 0.9，与商用 $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ 材料相当[6]。利用 n 型 Mg_3Bi_2 与 p 型 Bi_2Te_3 组成的制冷装置可产生约 91 K 的温降，有望推动热电制冷技术的发展和应用[6]。

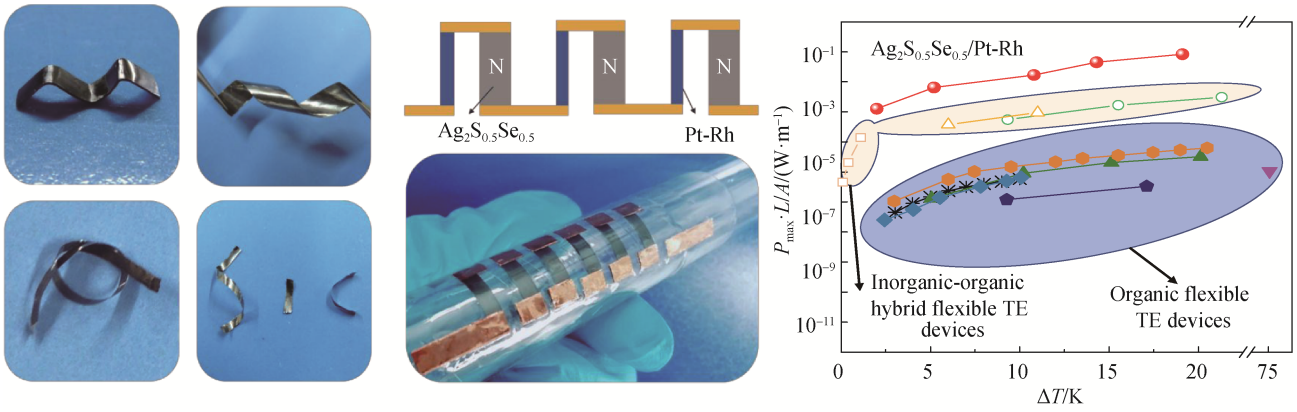
p 型 MgAgSb 基化合物也是室温附近高性能热电化合物之一，具有复杂的相变结构，其中室温 α 相为四方结构，空间群为 $I\bar{4}c2$。2014 年，研究人员通过 2 步球磨法和热压工艺，在 Ag 和 Sb 少量缺位时，成功制备出 $MgAg_{0.97}Sb_{0.99}$ 纯相材料。因晶粒细化和大量点缺陷的存在，具有较低的热导率，因此室温 zT 值达到 0.7，Ni 掺杂后，热导率进一步降低，室温 zT 值提高到 0.9，在 475 K 达到 1.4[5]。此后，多个团队开展了 MgAgSb 基材料的研究工作，zT 值在 550 K 以下普遍突破了 1.0[52–53]。

近年来，多个新兴行业的发展对热电材料和技术提出了更多要求，如可穿戴、异型化、智能化等，急需超级制冷器、柔性供电技术、微型能量供给与管理技术等，因此开发对应的多功能高性能室温热电材料及其器件集成技术也成为本领域研究的新兴热点。其中，有机热电材料因其良好的柔性吸引了广泛关注，通过导电聚合物新体系的发现、分子链的有序化、有机–无机复合等方法，其热电优值 zT 不断提高，在室温已达 0.2 以上。然而，有机材料较低的电输运性能(低的功率因子)严重影响了电热转换和电能的输出，而高性能的无机材料因其脆性限制了其在新兴领域的应用。2018 年，中国科学院上海硅酸盐研究所发现了第一种室温无机柔性半导体材料 Ag_2S[43]，可以轻易地弯曲和扭折，如图 2a 所示。其室温相为单斜结构，空间群为 $P2_1/c$。它在变形过程中，滑移的能量势垒小，同时一直维持着 Ag–S 的成键状态，不易解理，从而导致了其特殊的力学性能。该团队还开发出了基于 Ag_2S 柔性半导体的新型高性能无机柔性热电材料和器件[44]，具有高电输运性能，在室温时热电优值最高为 0.44。由 6 对 n 型 $Ag_2S_{0.5}Se_{0.5}$ 热电臂和 p 型 Pt–Rh 线构成的面内型热电发电器件，结构设计见图 2b，在 20 K 温差下，其最大归一化功率密度达到 0.08 $W\cdot m^{-1}$，比目前最好的纯有机热电器件高 1~2 个数量级，如图 2c，有望在以分布式、可穿戴式、植入式为代表的新一代智能微纳电子系统等领域获得广泛应用。

1.2 中温区热电材料

中温区热电材料种类繁多，研究最为活跃。其中 PbX(X= S, Se, Te)是中温区性能良好的传统热电材料，此类材料的研究在 2012~2015 年期间达到高峰。PbX(X=S, Se, Te)均为 NaCl 型面心立方结构，$Fm\bar{3}m$ 空间群。这类材料本征载流子浓度较低，一般通过调节 PbX 的化学计量比及施主(碱金属元素和 Tl 等)、受主(Al、Ga、In 以及卤族元素等)掺杂的方式改善电性能。此外，还可以通过能带工程[7]、纳米工程[22]等多种手段，协同调控材料的电热输运性质，优化热电性能。比如 Biswas 等在 PbTe–SrTe:

Na 体系中利用原子尺度的晶格畸变，纳米尺度的析出相以及介观尺度的晶界等多层次结构散射声子，极大地降低了晶格热导率，其热电优值在 915 K 时达到 2.2[22]。目前 *p* 型 PbTe 基材料 *zT* 值最高可达 2.3~2.5[54–56]。最近，南方科技大学何佳清团队研发了一种低成本高性能的 *n* 型 $Pb_{0.93}Sb_{0.05}S_{0.5}Se_{0.5}$ 热电材料，900 K 时 *zT* 值为 1.7，该材料制备的单级热电发电元器件转换效率为 8%，与商用 Bi_2Te_3 材料组合设计的分段热电发电器件可以实现 11.2%的转换效率[57]。



(a) Ag_2S-based materials twisted to various shapes　(b) Design of the Ag_2S-based flexible TE device　(c) Performance of the Ag_2S-based and other flexible TE devices

图 2　Ag_2S 基柔性热电材料及器件[44]

Fig. 2　Ag_2S-based flexible TE materials and the fabricated flexible TE device[44]

$CoSb_3$ 基方钴矿材料是中温区另一种性能优异、较为成熟的热电材料，且其元素丰度高、环境友好、化学稳定性好。方钴矿材料具有笼状开放式结构，是一种具有“声子玻璃–电子晶体”特征的热电材料。二元方钴矿，化学通式为 MX_3(M = Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb)，具有体心立方结构，空间群为 $Im\bar{3}$。单位晶胞由 8 个 MX_3 单元组成，中心有一个由 12 个 X 原子组成的二十面体晶格孔洞，可以填充外来原子，称为填充方钴矿。对方钴矿热电性能的研究主要集中在 $CoSb_3$ 基材料上，多以稀土金属、碱土金属以及碱金属元素为填充原子。这些填充原子在晶格孔洞中产生局域的非简谐振动，强烈散射低频声子[8,23,58–59]。10 余年来，中国科学院上海硅酸盐研究所、武汉理工大学、华盛顿大学、上海大学等单位开展了大量研究工作[8,58–63]。2005 年，中国科学院上海硅酸盐研究所团队揭示了方钴矿孔洞内原子填充的物理机制，并指导了多种填充方钴矿材料的研究[8]。当前，单原子，双原子及多原子填充 $CoSb_3$ 基方钴矿材料最高 *zT* 分别达到 1.2[58]、1.4[59]和 1.7~2.0[8,23]。最近，武汉理工大学发现了方钴矿中的电–热–磁协同作用，发展了超顺磁性协同调控电热输运新方法，$Ba_{0.3}In_{0.3}Co_4Sb_{12}$/TM(TM = Fe, Co, Ni)纳米复合材料的 *zT* 值在 850 K 达到 1.8[61–62]。中国科学院上海硅酸盐研究所开发了多壁碳纳米管(MWCNT)复合的方钴矿材料 $Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$/MWCNT，最高 *zT* 值达到 1.43，热电器件在 558 K 温差下转换效率达到了 9.3%[63]。

除 PbX(X=S, Se, Te)和方钴矿以外，多种新型中温区热电材料也相继被发现。SnTe 与 PbX 同为 IV–VI 族岩盐矿结构半导体，且不含 Pb 元素，对环境友好。研究人员主要通过二价离子取代，诱导价带能带收敛，同时利用原位析出的纳米第二相降低热导率，多个成分的 *zT* 值突破了 1.2[64–65]。SnSe 是最近几年研究较多的新型高性能热电材料体系，为正交晶系，空间群为 *Pnma*，呈层状结构，各向异性明显。这类材料具有很强的非谐振效应，因此晶格热导率极低。有报道单晶材料的 *zT* 值在 923 K 时达到 2.6[13]，通过 Br 掺杂等获得 *n* 型单晶，*zT* 值在 773 K 达到 2.8[35]。SnSe 单晶容易发生解理，无法直接应用。在多晶 SnSe 中通过掺杂、微结构调控、纳米复合、工艺优化创新等多种手段实现了热电性能的提升，*p* 型和 *n* 型 SnSe 多晶材料的最高 *zT* 值普遍在 1.0~1.2 左右[36–37]。目前关于 SnSe 材料中的极低热导率和超高 *zT* 值存在较多争议，有待进一步的研究验证。同为 IV–VI 族的 GeTe 化合物在上个世纪已被广泛研究，GeTe–$AgSbTe_2$ 固溶体又称 TAGS，是用于同位素热电发电器(RTG)的重要材料。GeTe 室温下为菱方相(空间群 *R*3m)，在 700 K 附近转变为立方相(空间群 $Fm\bar{3}m$)，并伴随体积剧烈变化，因此器件研制非常困难。近两年，GeTe 材料的研究再

次活跃起来，其 zT 值很快达到甚至突破 2.0[9,66–69]，450 K 温差下理论转换效率可达 12%以上。同济大学裴艳中教授团队另辟蹊径，通过元素掺杂调控 GeTe 的晶体结构对称性，改变结构转变温度，在对称性较低的菱方相中实现了高达 2.4 的热电优值[9]。陈志刚等发现 Sn 掺杂能在 GeTe 材料中产生强的 Rashba 效应，优化能带结构，并通过 Sb 合金化调节载流子浓度，在 $Ge_{0.87}Sn_{0.05}Sb_{0.08}Te$ 材料中 zT 值突破 2.2[68]。最近 GeTe 材料器件的开发也有了新突破。中国科学院上海硅酸盐研究所的研究团队发现 Mg 和 Sb 元素的共掺可减弱 GeTe 基化合物在相变前后的体积变化，Ni/Ti/$Ge_{0.85}Mg_{0.05}Sb_{0.1}Te$ 热电单偶经历 450 次热循环后(热端温度 473~800 K)，输出电压和功率保持稳定，表现出良好的服役稳定性[69]。

类金刚石结构热电材料也受到了研究者的广泛关注。该类材料由元素交叉取代金刚石结构中的碳元素而来，继承了金刚石的高对称结构，具有较高的电学性能。自 2009 年开始，大量三元和四元类金刚石结构材料被发现报道，如 1–1–2 型化合物 $CuGaTe_2$、$CuInTe_2$[11–12]，2–1–3 型 Cu_2SnSe_3[39]、3–1–4 型 Cu_3SbSe_4[40]、2–1–1–4 型 $Cu_2ZnSnSe_4$[41]等。其中 $CuGaTe_2$ 和 $CuInTe_2$ 的 zT 值分别达到 1.4(923 K)和 1.18(850 K)。此类化合物一般本征电导率较低，热导率较高，因此研究人员常通过掺杂、固溶等方式进行性能优化。Ag、Sn 共掺杂的 Cu_2SnSe_3 的 zT 值在 823 K 达到 1.42[39]，(Cu/Ag)(In/Ga)Te_2 固溶体的最高 zT 值达到 1.6[42]。

Zintl 相 Mg_3Sb_2 基化合物绿色廉价，是一种极具应用前景的中温区热电材料，为三方晶系(空间群 $F\bar{3}m$)。这类材料结构复杂，共价键和离子键共存，具有本征低热导率。纯的 Mg_3Sb_2 迁移率低，电阻率大，早期作为 p 型材料被研究。2016 年，Tamaki 等发现在镁过量的 $Mg_{3+\delta}Sb_{1.5}Bi_{0.5}$ 中引入 Te 元素可以获得高性能的 n 型材料，716 K 时 zT 值达到 1.5[30]，几乎同时 Zhang 等也在 $Mg_3Sb_{1.48}Bi_{0.48}Te_{0.04}$ 材料中实现了同样优异的热电性能[31]。通过 Y、Nb 等元素掺杂，n 型材料的 zT 值在 700~800 K 可达 1.5~1.8[14,32]。目前利用 Na、Zn 共掺，p 型材料的热电优值可达 0.8[33]。此外，Mg_2X(X=Si, Sn, Ge)[10,70]、BiCuSeO[15]等也是性能优良的中温区热电材料。图 3 为典型的中温区热电材料最佳热电优值[9–12,14–16,22,35,39–41,61,64,70]。

1.3 高温区热电材料

在高温区热电材料研究方面，传统材料 SiGe 的研究目前较少，而两类新兴的热电材料体系：类液态材料和半哈斯勒合金的进展显著。

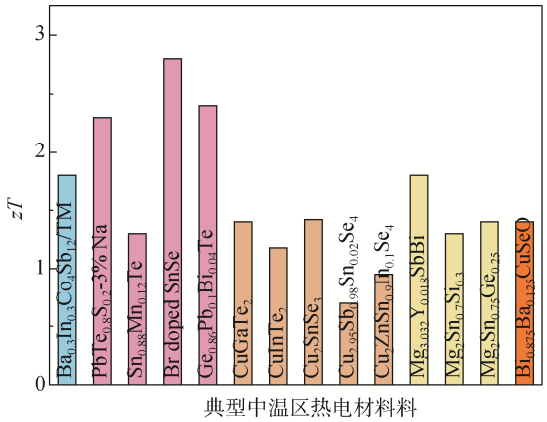


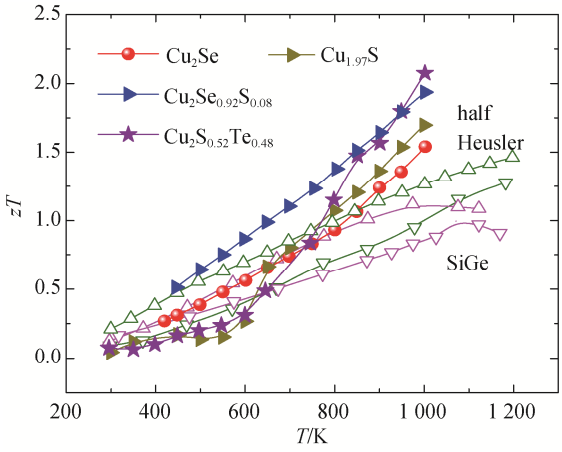
图 3 典型中温区热电材料最佳热电优值对比

Fig. 3 Comparison of the peak zT among some typical mid-temperature thermoelectric materials

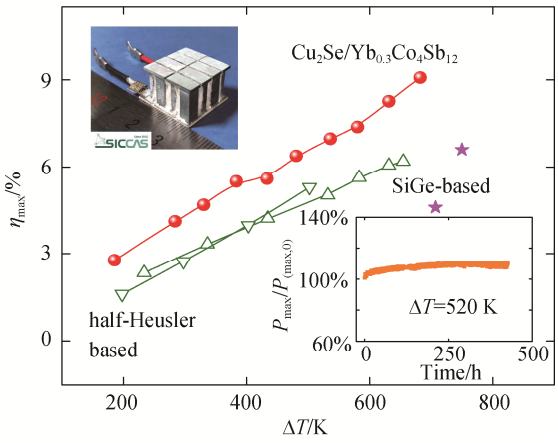
2012 年中国科学院上海硅酸盐研究所发现，二元化合物 Cu_2Se 在高温下为快离子导体，Cu 离子亚晶格表现为类液态特征，具有“横波阻尼效应”，在增强声子散射的同时，降低了比热，导致材料具有极低的热导率和很高的热电性能，由此开发了一系列高性能铜基二元和多元类液态材料[19,25–26]。通过亚晶格结构、相结构和微观组织结构等多尺度结构调控，多种 Cu 基类液态热电材料的 zT 值在高温下突破 2.0，如图 4a。文献报道 Cu_2Se 中引入 1%(摩尔分数) In 其热电优值最高可达 2.6[27]。针对材料实际应用中的面临的阳离子析出和材料失稳问题，中国科学院上海硅酸盐研究所深入研究了类液态阳离子的迁移和析出机制[71]，通过化学成分调控和多段结构设计，大幅提高了类液态材料的稳定性[29,72]；在此基础上，研制了 $Cu_2Se/Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ 热电器件，在 680 K 的温差下转换效率达到 9.1%，同时在 520 K 的温差下 420 h 内具有良好的稳定性[73]，见图 4b。

半哈斯勒合金的化学式为 XYZ(X、Y 为过渡金属元素，Z 为主族元素)，具有面心立方结构，空间群为 $F\bar{4}3m$，其中 X 和 Z 原子形成 NaCl 的晶体结构，Y 原子占据一半的四面体间隙位置。目前研究最多的体系是 MNiSn、MCoSb(M=Ti, Zr, Hf)和 RFeSb(R=V, Nb, Ta)。这类材料电学性能优异，然而本征高的晶格热导率制约了其热电性能的提升，可以采用纳米化和合金化等方法进行优化。麻省理工学院结合球磨和热压工艺，获得了晶粒尺寸 200 nm 左右的块体材料，通过增强晶界散射减小热导率。制备的 p 型 $Zr_{0.5}Hf_{0.5}CoSb_{0.8}Sn_{0.2}$ 样品 zT 值在 700 ℃时能达到 0.8[74]，n 型 $Hf_{0.75}Zr_{0.25}NiSn_{0.99}Sb_{0.01}$ 样品 zT 值在 600~700 ℃时接近 1.0[75]。浙江大学设计出

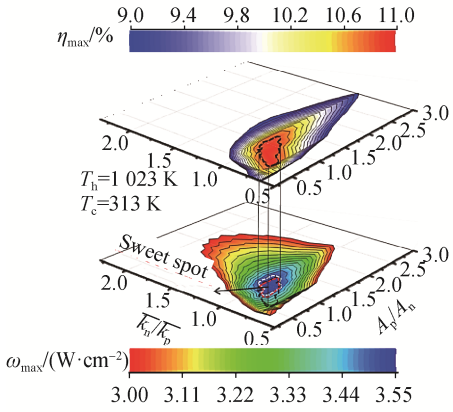
$(Nb_{1-x}Ta_x)_{0.8}Ti_{0.2}CoSb$ 材料，由于等电子 Ta 固溶引起了较大的质量场涨落，显著降低了晶格热导率，同时还保持了高的电输运性能，zT 值在 1 200 K 下达到 1.6[76]。在器件方面，浙江大学与中国科学院上海硅酸盐研究所合作，研制了 ZrNiSn/NbFeSb 热电器件，转换效率达到 6.2%[77]，最大输出功率达到 8.9 W；(Zr,Hf)NiSn、(Zr,Hf)CoSb 材料与 Bi_2Te_3 材料构成的 2 级器件，在热端温度 1 013 K、温差 698 K 下转换效率达到 12.4%[78]。另外，中国科学院上海硅酸盐研究所还通过“器件设计”指导“材料优化”的反向设计策略，开发了同时具有高转换效率和高功率密度的双高热电发电器件，如图 4c 和图 4d，单级器件在温差为 680 K 时最大转换效率达到 10.5%，最大功率密度达到 3.1 Wcm^{-2}[79]。



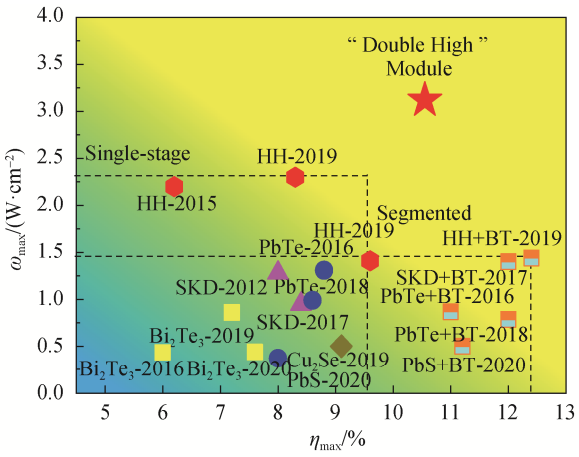
(a) zT of typical high-temperature thermoelectric materials



(b) Maximum TE conversion efficiency for the $Cu_2Se/Yb_{0.3}Co_4Sb_{12}$ module



(c) Design principle of the double-high TE module



(d) Maximum conversion efficiency and maximum power density of the double-high module and other advanced modules

图 4　典型高温区热电材料和高性能器件[73,79]

Fig. 4　Typical high-temperature thermoelectric materials and high-performance devices[73,79]

2　面临的挑战

综上所述，热电材料的研究总体体现在 3 个方面：1) 发展新概念、新方法协同调控电子和声子的输运性能，实现性能优值的提高；2) 探索和发现热电材料新体系，重点聚焦成分组成丰度高的元素以取代贵金属；3) 发现电热输运新现象、新机制，拓展现有热电材料的研究领域和范畴。具体研究热点为：1) 电热输运的解耦调控新机制、新策略和新方法；2) 有助于筛选高性能新材料的材料基因数据库的建立、储备以及分析应用；3) 多尺度缺陷与多重界面结构对电子、声子的散射机理；4) 有序/无序亚结构设计与电子/声子结构调控原理；5) 功能基元的修饰及其序构调控；6) 表界面应力、微观结构及电子结构对电热输运的作用机制；7) 材料合成的新工艺和新方法。

热电材料的研究在近几十年取得了显著的发展和卓越的成绩，热电优值在多种材料体系中获得了

明显提高，新的原理方法和实验结果使科研人员对电子和声子输运有了更深入的理解。然而，热电能量转换技术距离工业化尚有较大的距离，热电材料的性能还需更进一步的优化和提高，热电器件的研究亟需加强。同时，一些新领域、新行业、新应用的出现也对热电材料和技术的发展提出了新的挑战和要求，这些都迫使研究人员不断正视热电材料的发展现状。目前，热电能量转换技术在材料、器件、制造工艺、应用等方面仍面临着极大的困难和挑战。主要体现在以下 3 个方面。

2.1 宽温域和室温高性能热电材料

当前，多个材料体系的 *zT* 值已突破 2.0。然而，这些高性能往往在高温下取得，材料在宽温域、特别是室温附近的性能仍然较低。热电器件要求材料在整个工作温度区间具有较高的 *zT* 值来实现高能量转换，同时要求热电性能不随温度剧烈变化，这对热电材料的研发是一个巨大的挑战，也是热电发电材料研究亟待解决的重要问题之一。另一方面，电子信息器件的发展对热电制冷提出了更高的要求，高效制冷器件要求材料在室温甚至更低温度下具有良好的热电性能。目前，室温下综合性能最好的体系仍然是 Bi_2Te_3 基合金，室温 *zT* 值在 0.9~1.1 之间。但是 Bi_2Te_3 基材料的元素价格较高，且材料容易发生解理断裂，导致成本居高不下，极大地限制了热电制冷技术的推广。因此，探索成本低廉、环境友好的室温高性能热电材料也是热电制冷技术需要解决的重要问题。

获得宽温域和室温高热电性能的关键在于实现电输运和热输运的解耦调控。上世纪 90 年代提出的“电子晶体–声子玻璃”设计思想和“低维化/纳米化”优化策略共同引领了延续至今的热电材料研究热潮；2010 年以来，能带工程、功能化亚晶格、电声临界散射效应、高熵效应、赝立方准则、磁–热–电耦合作用等多种电热输运新物理效应被陆续发现，将多种材料的热电性能提高到一个新的高度。时至今日，热电材料的研究有可能进入另一个瓶颈期。唯有诞生具有普适性的基础理论大突破，发现一些电热输运新原理、新效应，发展相应的材料设计方法，实现电热输运的持续解耦和协同调控，才可以为热电性能的下一次飞跃奠定基础。

2.2 高效热电器件

器件技术作为热电技术规模化应用的瓶颈技术，其发展严重滞后于热电材料的发展。器件的高性能化面临着更多更复杂的科学与技术问题：器件拓扑结构的优化设计方法有待进一步完善，高可靠、低损耗的电极制备技术有待突破，器件可靠性与寿命的预测方法尚不健全。此外，与现有能量转换技术相比较，热电转换技术的成本优势还不显著，亟需发展器件批量制造与低成本化技术，这是热电技术大规模产业化的关键。

与此同时，电子信息领域蓬勃发展，人工智能时代悄然来临，现有热电技术面临着新兴行业信息化和智能化的发展要求。电子、5G/6G 通信、物联网等行业急需超级制冷器、小功率无源供电技术、柔性供电技术、微型能量供给与管理技术等。热电能量转换技术具有分散型、小功率、低能量密度、长时可靠等特征，有望在上述领域发挥重要甚至决定性的作用。然而，面对复杂多样的应用场合与严苛的服役条件对热电材料和器件提出了柔性化、微型化、高能量密度等更高的要求，亟待在多功能材料研制、新型器件设计和集成制造方面取得突破。

2.3 研发模式

新型热电材料的探索与性能优化研究大多采用传统的试错法模式，周期长、成本高。探索一种新热电材料从起初的工艺摸索到成分固定，最后到性能的研究和优化等至少需要 2~3 a 的时间，极大限制了新材料的研发速度和进程。热电研究中理论计算、材料研发和器件研制 3 部分尚未能很好地融合。理论计算筛选材料的准确度和效率需要提高，材料性能的快速优化亟待理论指导和高通量实验实现，从材料到器件全链条研发模式和全周期综合评价体系有待建立。

3 展望

热电能量转换技术关联材料、物理、化学和计算材料学等多个学科，涉及与热电器件设计、制造以及应用等相关的热工程管理、电子工程等多个领域。针对热电能量转换技术面临的挑战与问题，应积极探索和发现对电热输运具有颠覆性的研究思路和策略，整合资源，在材料、器件、研究方法以及工程应用等方面取得革命性突破。从其发展趋势以及相关行业需求来看，未来热电材料的研究主要集中在以下关键方向：

1) 发展电热输运协同调控新原理和新方法，开发宽温域和室温高性能热电材料。融合材料、物理、化学等多学科研究思想与方法，探索半导体材料电热输运新效应，发掘电热输运解耦新原理和新机制；研究外场作用及多场耦合对电热输运的影响规律与

机制；开展基于多级功能化基元构筑与序构设计的热电材料结构调控与性能优化。重点研究宽温域和室温条件下电热输运协同调控新机制、新方法，实现宽温域热电性能突破；开发环境友好、成本低廉的室温与宽温域高性能热电材料；推进热电材料制备方法与技术创新，重点关注单晶/薄膜与非均质非平衡材料这两个极端情况，发展完善多种热电材料的单晶和薄膜生长技术，发展非平衡非均质块体材料可控制备技术，为新材料和新机制的研究提供有力支撑。最终实现室温附近 zT 值达到或接近 2.0。

2) 聚焦新兴行业需求，扩展应用领域，加快推进高效热电器件研究。推动多种高性能热电材料的器件研制，重点面向具有高电学性能和稳定性的新型材料体系，开发配套的电极材料、界面材料和防护材料；建立器件结构设计新方法，提高计算效率与可靠性；大力发展器件集成制造技术，着力突破批量制造与低成本化技术，提高热电器件的市场竞争力；开展热电器件的服役行为和性能演变研究，完善热电器件可靠性评价与寿命预测方法；整合各方资源，发掘热电技术潜在市场，拓展应用领域，建立需求导向的热电材料和器件研发体系。

面向智能化、可穿戴、异型化等发展要求，开展从材料至器件以及工程应用的全链条全方位研究。重点研究热电性能与力学性质的耦合关系与协同调控方法等关键科学问题，开发兼顾良好力学性能和热电性能的新材料体系；发展满足特定工况条件的块体、薄膜和晶体等多形态材料的可控制备与加工技术；开展多功能新型器件的模拟仿真，建立多参数、多功能热电器件的结构设计方法；研究适用于新型材料和器件的电极材料、阻挡层材料，发展可靠连接技术；发展器件的高效、低成本集成制造技术。

3) 探索建立热电材料与器件研究新模式。突破传统试错法研究范式，重点开展基于高通量计算、高通量制备与表征，以及大数据库分析与机器学习的材料基因组研究方法，缩短研发周期，提高研发效率。融合物理原理创新与计算机科学技术创新，开发兼具速度与精度的电热输运高通量算法和软件系统，实现对潜在热电材料的高效筛选与理性设计；发展热电材料高通量制备与多参数快速表征技术，实现高通量计算和高通量实验的有机结合；研究决定材料热电性能的关键基元，精细调控关键结构基元进行性能优化；加快推进从材料到器件的全链条研究；建立完善热电材料和器件数据库，在较大范围内实现数据共享，开展基于大数据分析和机器学习等方法的热电材料高通量筛选和设计。

4　结束语

热电材料及热电能量转换技术已经成功应用于众多具有特殊限制的专业领域(如深空探测器供电和小空间制冷)，也初步应用于利用回收工业以及汽车尾气等余废热进行发电，体现出其潜在的巨大商用价值。随着世界各国越来越倡导绿色环保、节能减排的生产和生活方式，以及一些新兴行业的兴起，热电能量转换技术将作为高新技术之一广泛应用于航天、军事、能源、环境、电子、通讯等各个领域，对我们的生活品质和生存环境产生更多的积极作用。相信随着越来越多高性能热电材料的发现，以及高效热电器件的持续发展热电直接转换技术将会越来越完善、越来越成熟，未来将会拥有更多、更广阔的发展和应用。

参考文献:

[1] 陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件[M]. 北京: 科学出版社, 2017: 6–7.

[2] 张宗委, 王心宇, 刘一杰, 等. 热电能源材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 288–305.

[3] KIM S I, LEE K H, MUN H A, et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics[J]. Science, 2015, 348(6230): 109–114.

[4] POUDEL B, HAO Q, MA Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys[J]. Science, 2008, 320(5876): 634–638.

[5] ZHAO H, SUI J, TANG Z, et al. High thermoelectric performance of MgAgSb-based materials[J]. Nano Energy, 2014, 7: 97–103.

[6] MAO J, ZHU H, DING Z, et al. High thermoelectric cooling performance of *n*-type Mg_3Bi_2-based materials[J]. Science, 2019, 365(6452): 495–498.

[7] PEI Y, SHI X, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics[J]. Nature, 2011, 473(7345): 66–69.

[8] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, et al. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(20): 7837–7846.

[9] LI J, ZHANG X, CHEN Z, et al. Low-symmetry rhombohedral GeTe thermoelectrics[J]. Joule, 2018, 2(5): 976–987.

[10] LIU W, TAN X, YIN K, et al. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of *n*-type $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions[J]. Phys Rev Lett, 2012, 108(16): 166601.

[11] PLIRDPRING T, KUROSAKI K, KOSUGA A, et al. Chalcopyrite $CuGaTe_2$: a high-efficiency bulk thermoelectric material[J]. Adv Mater, 2012, 24(27): 3622–3626.

[12] LIU R, XI L, LIU H, et al. Ternary compound $CuInTe_2$: a promising

thermoelectric material with diamond-like structure[J]. Chem Commun, 2012, 48 (32): 3818–3820.

[13] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. Nature, 2014, 508(7496): 373–377.

[14] SHI X, ZHAO T, ZHANG X, et al. Extraordinary *n*-type Mg_3SbBi thermoelectrics enabled by yttrium doping[J]. Adv Mater, 2019, 31(36): 1903387.

[15] ZHAO L D, HE J, BERARDAN D, et al. BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(9): 2900–2924.

[16] JOSHI G, LEE H, LAN Y, et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured *p*-type silicon germanium bulk alloys[J]. Nano Lett, 2008, 8 (12): 4670–4674.

[17] ZHU T, FU C, XIE H, et al. High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(19): 1500588.

[18] MAY A F, FLEURIAL J P, SNYDER G J. Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced *via* mechanical alloying[J]. Phys Rev B, 2008, 78(12): 125205.

[19] ZHAO K, QIU P, SHI X, et al. Recent advances in liquid-like thermoelectric materials[J]. Adv Funct Mater, 2019, 30(8):1903867.

[20] SLACK G A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling[M]. Rowe D M. CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC Press, 1995:407–440.

[21] HICKS L, DRESSELHAUS M. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit[J]. Phys Rev B, 1993, 47(19): 12727–12731.

[22] BISWAS K, HE J, BLUM I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures[J]. Nature, 2012, 489(7416): 414–418.

[23] ROGL G, GRYTSIV A, ROGL P, et al. n-type skutterudites $(R,Ba,Yb)_yCo_4Sb_{12}$ (R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD) approaching ZT≈2.0[J]. Acta Mater, 2014, 63: 30–43.

[24] HEREMANS J P, JOVOVIC V, Toberer E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states[J]. Science, 2008, 321(5888): 554–557.

[25] ZHANG Z, ZHAO K, WEI T R, et al. Cu_2Se-based liquid-like thermoelectric materials: looking back and stepping forward[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(10): 3307–3329.

[26] ZHAO, K., LIU, K, YUE, Z, et al. Are Cu_2Te-based compounds excellent thermoelectric materials? [J]. Adv Mater, 2019, 31 (49): 1903480.

[27] OLVERA A A, MOROZ N A, SAHOO P, et al. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in Cu_2Se[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(7): 1668–1676.

[28] ZHAO L, WANG X, FEI F Y, et al. High thermoelectric and mechanical performance in highly dense $Cu_{2-x}S$ bulks prepared by a melt-solidification technique[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 9432–9437.

[29] MAO T, QIU P, DU X, et al. Enhanced thermoelectric performance and service stability of Cu_2Se via tailoring chemical compositions at multiple atomic positions[J]. Adv Funct Mater, 2019, 30(6): 1908315.

[30] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Isotropic conduction network and defect chemistry in $Mg_{3+\delta}Sb_2$-based layered Zintl compounds with high thermoelectric performance[J]. Adv Mater, 2016, 28(46): 10182–10187.

[31] ZHANG J, SONG L, PEDERSEN S H, et al. Discovery of high-performance low-cost *n*-type Mg_3Sb_2-based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands[J]. Nat Commun, 2017, 8: 13901.

[32] SHUAI J, MAO J, SONG S, et al. Tuning the carrier scattering mechanism to effectively improve the thermoelectric properties[J]. Energy Environ Sci, 2017, 10(3): 799–807.

[33] REN Z, SHUAI J, MAO J, et al. Significantly enhanced thermoelectric properties of *p*-type Mg_3Sb_2 via co-doping of Na and Zn[J]. Acta Mater, 2018, 143: 265–271.

[34] ZHAO L D, TAN G, HAO S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. Science, 2016, 351(6269): 141–144.

[35] CHANG C, WU M, HE D, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane *ZT* in *n*-type SnSe crystals[J]. Science, 2018, 360(6390): 778–783.

[36] CHANG C, TAN Q, PEI Y, et al. Raising thermoelectric performance of *n*-type SnSe via Br doping and Pb alloying[J]. RSC Adv, 2016, 6(100): 98216–98220.

[37] CHEN Y X, GE Z H, YIN M, et al. Understanding of the extremely low thermal conductivity in high-performance polycrystalline SnSe through potassium doping[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26: 6836–6845.

[38] ZHANG J, LIU R, CHENG N, et al. High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds[J]. Adv Mater, 2014, 26(23): 3848–3853.

[39] LI Y, LIU G, CAO T, et al. Enhanced thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 by (Ag, In)-Co-doping[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(33): 6025–6032.

[40] WEI T R, WANG H, GIBBS Z M, et al. Thermoelectric properties of Sn-doped *p*-type Cu_3SbSe_4: a compound with large effective mass and small band gap[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(33): 13527–13533.

[41] SHI X Y, HUANG F Q, LIU M L, et al. Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $Cu_2ZnSn_{1-x}In_xSe_4$[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(12): 122103.

[42] LIU R, CHEN H, ZHAO K, et al. Entropy as a gene-like performance indicator promoting thermoelectric materials[J]. Adv Mater, 2017, 29(38): 1702712.

[43] SHI X, CHEN H, HAO F, et al. Room-temperature ductile inorganic semiconductor[J]. Nat Mater, 2018, 17: 421–426.

[44] LIANG J, WANG T, QIU P, et al. Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(10): 2983–2990.

[45] HU L, ZHU T, WANG Y, et al. Shifting up the optimum figure of merit of *p*-type bismuth telluride-based thermoelectric materials for power generation by suppressing intrinsic conduction[J]. NPG Asia Mater, 2014, 6 (2): 88.

[46] HAO F, QIU P, TANG Y, et al. High efficiency Bi_2Te_3-based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300 ℃[J]. Energy Environ Sci, 2016, 9: 3120–3127.

[47] HU L, ZHU T, LIU X, et al. Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(33): 5211–5218.

[48] HU L, WU H, ZHU T, et al. Tuning multiscale microstructures to enhance thermoelectric performance of *n*-type bismuth-telluride-based solid solutions[J]. Adv Energy Mater, 2015, 5(17): 1500411.

[49] PAN Y, QIU Y, WITTING I, et al. Synergistic modulation of mobility

and thermal conductivity in $(Bi,Sb)_2Te_3$ towards high thermoelectric performance[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(2): 624–630.

[50] MI W, QIU P, ZHANG T, et al. Thermoelectric transport of Se-rich Ag_2Se in normal phases and phase transitions[J]. Appl Phys Lett, 2014, 104(13): 133903.

[51] JOOD P, CHETTY R, OHTA M. Structural stability enables high thermoelectric performance in room temperature Ag_2Se[J]. J Mater Chem A, 2020, 8(26): 13024–13037.

[52] YING P, LIU X, FU C, et al. High performance *α*-MgAgSb thermoelectric materials for low temperature power generation[J]. Chem Mater, 2015, 27(3): 909–913.

[53] LIU Z, MAO J, SUI J, et al. High thermoelectric performance of *α*-MgAgSb for power generation[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(1): 23–44.

[54] TAN G, SHI F, HAO S, et al. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in PbTe–SrTe[J]. Nat Commun, 2016, 7: 12167.

[55] WU D, ZHAO L D, TONG X, et al. Superior thermoelectric performance in PbTe–PbS pseudo-binary: extremely low thermal conductivity and modulated carrier[J]. Energy Environ Sci, 2015, 8(7): 2056–2068.

[56] HSU K F, LOO S, GUO F, et al. Cubic $AgPb_mSbTe_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit[J]. Science, 2004, 303(5659): 818–821.

[57] JIANG B, LIU X, WANG Q, et al. Realizing high-efficiency power generation in low-cost PbS-based thermoelectric materials[J]. Energy Environ Sci, 2020, 13(2): 579–591.

[58] PEI Y Z, YANG J, CHEN L D, et al. Improving thermoelectric performance of caged compounds through light-element filling[J]. Appl Phys Lett, 2009, 95(4): 042101.

[59] SHI X, KONG H, LI C P, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in *n*-type $Ba_xYb_yCo_4Sb_{12}$ double-filled skutterudites[J]. Appl Phys Lett, 2008, 92(18): 182101.

[60] 张骐昊, 刘睿恒, 廖锦城, 等. 填充方钴矿热电器件的结构优化设计与性能[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 211–219.

[61] ZHAO W, LIU Z, SUN Z, et al. Superparamagnetic enhancement of thermoelectric performance[J]. Nature, 2017, 549(7671): 247–251.

[62] ZHAO W, LIU Z, WEI P, et al. Magnetoelectric interaction and transport behaviours in magnetic nanocomposite thermoelectric materials[J]. Nat Nanotechnol, 2016, 12: 55–61.

[63] ZHANG Q, ZHOU Z, DYLLA M, et al. Realizing high-performance thermoelectric power generation through grain boundary engineering of skutterudite-based nanocomposites[J]. Nano Energy, 2017, 41: 501–510.

[64] TAN G, SHI F, HAO S, et al. Valence band modification and high thermoelectric performance in SnTe heavily alloyed with MnTe[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(35): 11507–11516.

[65] TANG J, GAO B, LIN S, et al. Manipulation of band structure and interstitial defects for improving thermoelectric SnTe[J]. Adv Funct Mater, 2018, 28(34): 1803586.

[66] ZHENG Z, SU X, DENG R, et al. Rhombohedral to cubic conversion of GeTe via MnTe alloying leads to ultralow thermal conductivity, electronic band convergence, and high thermoelectric performance[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(7): 2673–2686.

[67] DONG J, SUN F H, TANG H, et al. Medium-temperature thermoelectric GeTe: vacancy suppression and band structure engineering leading to high performance[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(4): 1396–1403.

[68] HONG M, LYV W, LI M, et al. Rashba Effect Maximizes Thermoelectric Performance of GeTe Derivatives[J]. Joule, 2020, 4(9): 2030–2043.

[69] XING T, SONG Q, QIU P, et al. Superior performance and high service stability for GeTe-based thermoelectric compounds[J]. Nat Sci Rev, 2019, 6(5): 944–954.

[70] LIU W, KIM H S, CHEN S, et al. *n*-type thermoelectric material $Mg_2Sn_{0.75}Ge_{0.25}$ for high power generation[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2015, 112(11): 3269–3274.

[71] QIU P, AGNE M T, LIU Y, et al. Suppression of atom motion and metal deposition in mixed ionic electronic conductors[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 2910.

[72] MAO T, QIU P, HU P, et al. Decoupling thermoelectric performance and stability in liquid-like thermoelectric materials[J]. Adv Sci, 2020, 7(1): 1901598.

[73] QIU P, Mao T, HUANG Z, et al. High-efficiency and stable thermoelectric module based on liquid-like materials[J]. Joule, 2019, 3(6): 1538–1548.

[74] YAN X, JOSHI G, LIU W, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit of *p*-type half-Heuslers[J]. Nano Lett, 2011, 11(2): 556–560.

[75] JOSHI G, YAN X, WANG H, et al. Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an *n*-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach[J]. Adv Energy Mater, 2011, 1(4): 643–647.

[76] YU J, FU C, LIU Y, et al. Unique role of refractory Ta alloying in enhancing the figure of merit of NbFeSb thermoelectric materials[J]. Adv Energy Mater, 2018, 8(1): 1701313.

[77] FU C, BAI S, LIU Y, et al. Realizing high figure of merit in heavy-band *p*-type half-Heusler thermoelectric materials[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8144.

[78] XING Y, LIU R, LIAO J, et al. High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(11): 3390–3399.

[79] XING Y, LIU R, LIAO J, et al. A device-to-material strategy guiding the “double-high” thermoelectric module[J]. Joule, 2020, 4 (11): 2475–2483.