

热电制冷材料研究进展

周 敏¹, 苏浩健^{1,2}, 师 莉¹, 李来凤¹

(1. 低温科学与技术重点实验室, 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 热电制冷是一种基于 Peltier 效应的新型固态制冷技术, 具有体积小、重量轻、可靠性高、无机械运动部件等特点, 在 5G 芯片制冷、红外探测器制冷、高精度温控等高科技和航空航天领域具有广阔的应用前景。近年来, 对新型固态制冷技术的需求越来越迫切, 热电制冷技术和热电制冷材料的研究引起越来越多的关注。简要介绍了热电制冷的基本原理, 对热电制冷材料, 包括近室温区热电材料, 低温区热电材料等的研究现状进行了综述, 分析了研究中存在的问题, 并对未来的研究发展进行了展望。

关键词: 热电制冷; 热电材料; 热电性能; 热电优值

中图分类号: TQ34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)10-3311-16

网络出版时间: 2024-08-29



热电转换技术是基于 Seebeck 效应、Peltier 效应与 Thomson 效应实现热能和电能之间直接相互转换的技术。其中, 基于 Peltier 效应的热电制冷技术是一种新型固态制冷技术, 与传统的蒸汽压缩制冷技术相比, 热电制冷技术无需制冷剂、节流阀、压缩机等相关制冷设备, 因此, 不存在因制冷剂泄漏造成的环境问题, 也不涉及运动部件, 稳定、可靠、不易发生故障。在生物工程、医疗卫生、工业、国防军事、科学研究、电子技术、日常生活等领域具有广泛的应用前景。

热电制冷技术的优势明显, 但制冷效率不高, 这严重制约了其发展。热电制冷效率主要由热电材料的无量纲热电优值 zT 来决定:

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_L + \kappa_e} \quad (1)$$

其中: α 为 Seebeck 系数; σ 为电导率; κ_L 为晶格热导率; κ_e 为电子热导率; T 为绝对温度; $\alpha^2 \sigma$ 为功率因子, 主要表征热电材料的电输运性能。提高热电材料的 zT 值需要高功率因子和低晶格热导率, 但是, Seebeck 系数、电导率和热导率与载流子特性、能带结构和微结构等息息相关, 相互耦合, 难以实现单一参数的优化。因此, 如何提高热电性能一直

是热电材料研究领域面临的难题。自 20 世纪 50 年代固体物理理论的建立, 热电材料研究取得从金属到半导体的突破, 热电材料性能得到大幅提升。近年来, 得益于材料物理和化学、半导体理论和纳米技术等学科快速发展, 在热电输运基础理论和高性能热电材料研发等方面取得重要进展。

2020 年, Mao 等^[1]回顾了热电制冷技术的发展历程, 分析了目前的技术挑战 and 市场需求, 重点介绍了 Bi_2Te_3 合金的商业化热电制冷器件的性能和应用。并介绍了近年来发现和开发的一些有望超越 Bi_2Te_3 合金的新型热电制冷材料, 包括 Mg_3Sb_2 、 Mg_3Bi_2 、 BiSb 、 Bi 、 CeNiCu 等。本文借鉴前人的工作, 按照工作温度可以大体将热电材料分为低温热电材料、近室温热电材料和中高温热电材料。用于热电制冷的主要包括近室温热电材料和低温热电材料。近室温热电材料包括传统的 Bi_2Te_3 基热电材料^[2]、新型 $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 基合金、IV-VI 族合金^[3]等, 低温热电材料包括 BiSb 合金^[4]、 CsBi_4Te_6 合金^[5]、 FeSb_2 合金^[6]等。本文综述了热电制冷材料的研究进展、存在的问题和发展趋势等。

收稿日期: 2024-02-21。 修订日期: 2024-04-09。

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51872299); 低温科学与技术重点实验室自主项目(CRYO20230203)。

第一作者: 周 敏(1976—), 女, 博士, 研究员。

通信作者: 师 莉(1970—), 女, 博士, 研究员。

Received date: 2024-02-21. Revised date: 2024-04-09.

First author: ZHOU Min (1976—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: mzhou@mail.ipc.ac.cn

Correspondent author: SHI Li (1970—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: shili@mail.ipc.ac.cn

1 近室温传统 Bi_2Te_3 基热电材料

Bi_2Te_3 基热电材料是研究最早的热电材料之一,在近室温区具有优异的热电性能,自 1954 年首次被发现以来,至今仍然是近室温区最好的商用化热电材料,也是目前应用最广泛的热电材料,已在固态制冷/控温等领域获得相当规模的产业化应用。近年来,随着材料制备技术的发展、材料热电性能调控新方法、新机制的出现, Bi_2Te_3 材料的热电性能得到大幅提高。

1) 晶体结构。 Bi_2Te_3 属于菱方相结构,空间群是 $R\bar{3}m$, 其晶胞常数分别为 $a=b=0.438\ 5\ \text{nm}$, $c=3.049\ 7\ \text{nm}$ 。通常也将其视为六面体层状结构,每 5 个原子层构成 1 个沿着 c 轴的周期单元,每单元的层与层之间原子排布为 $-\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}-$ (如图 1 所示)^[7-8]。 $\text{Te}^{(2)}$ 与 Bi 层之间为较强的离子-共价键,而 $\text{Te}^{(1)}$ 与 $\text{Te}^{(1)}$ 间则为较弱的 van der Waals 力,容易产生相邻两 $\text{Te}^{(1)}$ 层的面内解理,导致其力学性能较差。这种层状晶体结构导致 Bi_2Te_3 的电导率和热导率在 a 轴和 c 轴 2 个方向上存在很明显的差异,从而表现出各向异性的热电性能。研究发现 n 型材料在 a 轴和 c 轴 2 个方向的电导率比值约为 4~7,而 p 型材料仅为 3 左右,所以 n 型材料的各向异性比 p 型材料更强^[9]。此外,具有弱结合键的复杂键合化合物具有较强的非简谐性,可以强烈地散射声子,因此, Bi_2Te_3 具有较低的晶格热导率。 Bi_2Se_3 、 Sb_2Te_3 具有和 Bi_2Te_3 相同的菱方结构,都可以与 Bi_2Te_3 在整个组元范围内形成连续固溶体,且和 Bi_2Te_3 具有相似的晶体结构和热电性能^[10]。 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 固溶体表现为 p 型电传输特性,而 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 则表现出 n 型电传输特性^[11]。

2) 能带结构。在半导体热电材料中,能带结构对载流子输运起着重要影响,能带的带隙、形状、能谷数目等在很大程度上决定电输运性能。 Bi_2Te_3 的能带结构复杂,是一种具有多能带、多能谷、窄禁带的间接带隙半导体,室温带隙约为 0.13 eV (如图 2 所示)^[12]。Drabble 等^[13-14]发现 Bi_2Te_3 的能带可用 1 个能带极值在第 1 Brillouin 区反射面处的六能谷模型来描述, Bi_2Te_3 的导带顶和价带底均未处于 Brillouin 区的高对称点上,都为六重简并,且呈现一定程度的非抛物线形,多能谷使 Bi_2Te_3 具有较大的态密度和 Seebeck 系数,从而具有较好的电传输性能。 Sb_2Te_3 的能带结构与 Bi_2Te_3 相似,其价带的 2 处极值点能量差较小,易发生能带高度简并,但是

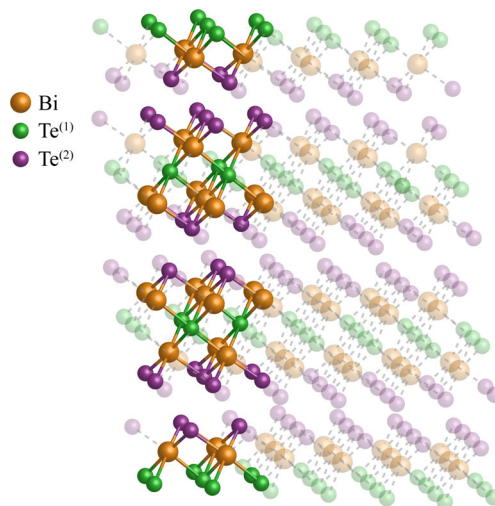


图 1 Bi_2Te_3 化合物的晶体结构^[7]

Fig. 1 Crystal structure of Bi_2Te_3 compound^[7]

较高的本征空穴浓度,使其更易形成 p 型电传导^[15]。 Bi_2Se_3 的能带结构相对简单,为具有单能谷、近乎各向同性有效质量的直接禁带半导体,能带极值点都在 Brillouin 中心,简并度为 1,其热电性能较差。随着化学成分的改变(固溶 Sb 或 Se),能带结构随之发生改变^[15]。通过精确控制固溶元素的相对含量,调节 Bi_2Te_3 基材料的载流子浓度和能带结构是优化其电输运性能的有效手段^[16]。

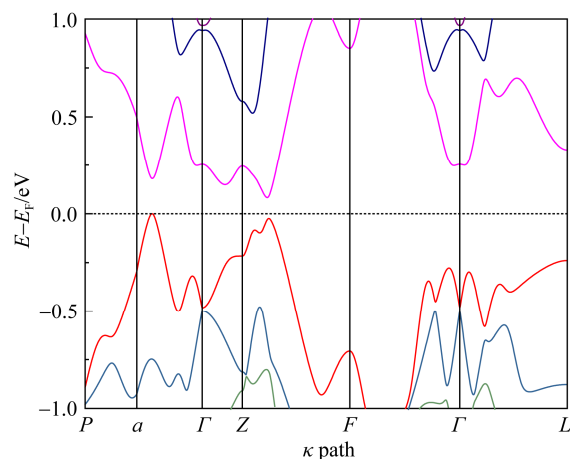


图 2 Bi_2Te_3 的电子能带结构图^[17]

Fig. 2 Electronic band structure of Bi_2Te_3 ^[17]

3) 热电性能。基于 Bi_2Te_3 的 p 型 $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ 和 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ 热电材料都具有优异的电学性能(高迁移率、较大的能带简并度)和较低的热导率(Bi 元素非谐性的极性共价键和较大的相对原子质量)。采用传统 Bridgman 法或区熔法制备的 Bi_2Te_3 基热电材料 zT 值在 1 左右,已在热电制冷领域获得工业化应用。近年来,随着位错工程、纳米工程等新概念的

提出, 以及粉末冶金、热挤压变形等新型制备工艺的出现, Bi_2Te_3 基热电材料 zT 值得到大幅提高, 部分 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 的 zT 值达到 1.5 以上, 部分 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 的 zT 值达到 1 以上^[18]。

通过载流子浓度优化调控 Bi_2Te_3 基化合物的热电性能是常用的方法^[19-20]。 $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ 中 Te、Se 均为饱和蒸气压较高的元素, 在材料制备过程中, 易发生非金属元素 Te、Se 缺量的情况。此时, Bi/Sb 有可能占据 Te/Se 的位置, 形成阳离子反位缺陷, 引入额外空穴; 也可能以 Te/Se 阴离子空位的形式存在于晶格, 引入额外电子^[21]。这 2 种情况发生的可能性取决于富阳离子的环境中各种点缺陷的形成能。本征 Bi_2Te_3 中阳离子反位缺陷的形成能较阴离子空位形成能低, 呈 p 型电传输特性, 空穴浓度大约 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; Sb_2Te_3 中阳离子反位缺陷的形成能最低, 易于形成 Sb'_{Te} 缺陷, 引入额外空穴, 呈强 p 型电传输特性, 空穴浓度大约 $9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$; Bi_2Se_3 中阳离子反位缺陷的形成能与阴离子空位形成能相当, Bi'_{Se} 与 V_{Se} 相互补偿, 最终呈现弱 n 型传导性质, 电子浓度大约 $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。通过调节 Bi_2Te_3 基化合物中各个元素的比例来调控本征点缺陷浓度, 或者通过元素掺杂来优化载流子浓度。常用的施主掺杂有 Br、I 等卤族元素, 受主掺杂主要有 Pb、Sn 等。近来研究发现, 材料制备过程中的机械变形会引入类施主效应, 从而改变载流子浓度^[22-24]。Hu 等通过球磨形成大量机械变形, 从而产生大量类施主效应、提高 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 的电子浓度, 同时引入点缺陷、增强声子散射, 实验获得 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.3}\text{Se}_{0.7}$ 的最大 zT 约 1.2^[25]。

提高载流子迁移率同样可以优化 Bi_2Te_3 基化合物的热电性能。如前所述, Bi_2Te_3 基合金 Te(1)与 Te(1)间较弱的范德华力, 使相邻两 Te(1)层容易发生滑移, 从而形成较强的(001)织构。通过增强织构程度在沿织构方向可以获得高的载流子迁移率。传统布 Bridgman 法或区熔法制备的 Bi_2Te_3 基合金单晶或取向多晶, 其迁移率沿垂直于 c 轴方向分别达到 $230 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上(p 型)和 $280 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 以上(n 型)^[26]。近年来, 通过热锻、热轧、热挤压等方法增强织构、提高载流子迁移率, 不仅可以提高 Bi_2Te_3 基材料的热电性能, 还可以显著增强其机械性能, 尤其对 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 材料的热电性能提升作用尤为显著。Hu 等^[27]对 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 进行多次高温热变形, 显著增强织构程度, 取向因子从 0.18 提高至 0.45, 载流子迁移率从 $75 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $117 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,

实验得到重复热变形材料的最大 zT 值约 1.0 (513 K)。Yan 等^[28]对热压得到的 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 进行二次热压, 使织构进一步增强, zT 值由 0.85 提升至 1.04。研究发现, Ag 掺杂 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 后 Ag 离子进入晶格间隙位置, 并与 Te(Se)成键导致层间相互作用增强、载流子迁移率升高^[29]。

近年来, 在微结构缺陷调控优化 Bi_2Te_3 基化合物的热电性能方面取得重要成效^[30]。Tang 等^[31]通过熔融旋甩结合放电等离子体烧结制备了 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 材料, 其中独特的层片状结构可以有效地散射声子, 降低晶格热导率, 最大 zT 为 1.35 (300 K)。Poudel 等^[32]采用粉末冶金和热压烧结的方法制备 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 材料, 其纳米微结构增强声子散射、降低热导率, 在 373 K 时其峰值 zT 达到 1.4。Zhu 等^[33]通过热变形工艺制备了 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 材料, 热变形过程中发生晶粒再结晶, 形成了大量的原位纳米结构及高密度晶格缺陷, 显著增强了声子散射、降低了热导率, 最大 zT 值达到 1.3 以上。Xu 等^[34]进一步调整 Bi/Sb 比例, 通过热变形工艺结合 In 掺杂, 实现了能带结构工程和多尺度微结构的协同调控, 得到的 $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.625}\text{In}_{0.075}\text{Te}_3$ 的 zT 峰值达到~1.4。Deng 等^[35]在 p 型 $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.53}\text{Te}_3$ 中复合 ZnTe, 原位形成的 ZnTe 纳米析出物可以有效的降低晶格热导率, 最低仅为 $0.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最大 zT 值达到 1.40 (400 K)。Yang 等^[36-37]在 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 中引入纳米无定形碳、碳纤维等, 产生高密度的纳米结构及位错, 从而有效降低晶格热导率, 最大 zT 值提高至 1.6 (375 K)。Kim 等^[38]在 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 中引入过量的 Te, 由此产生的共晶液相在放电等离子烧结过程中可以被挤出, 从而在晶界处产生高密度的位错, 显著增强中频声子散射, 最大 zT 值达到 1.86。随后, Pan 等^[39-40]采用类似制备方法, 也获得了高 zT 值(1.46) $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 热电材料。在 p 型 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 中掺入少量 Cu, 则在晶界处均匀析出 $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$ 第二相, 增强了声子散射、降低晶格热导率, 材料 zT 值和平均 zT 值均得到大幅提高, 同时, $\text{Cu}_{3-x}\text{Te}_2$ 第二相的弥散强化还提高了材料的力学性能^[41]。微结构和能带结构协同调控 Bi_2Te_3 基材料热电性能的研究也取得一定进展^[42]。

2 近室温新型 $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ 热电材料

Mg_3X_2 ($\text{X}=\text{Sb, Bi}$)是一类层状 Zintl 相化合物热电材料, 具有“声子玻璃-电子晶体(PGEC)”特征, 热电性能优异, 且具有无毒性、组成元素丰度高等

特点。近年来, 富 Bi 的 $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ 化合物在近室温区的热电性能优良, 引起人们的关注, 展示出良好的应用前景。

1) 晶体结构。本征 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 具有相同的反 $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$ 型晶体结构(空间群为 $P\bar{3}m1$), 二者在 a 轴和 c 轴上的晶胞参数($a=b=4.573 \text{ \AA}$, $c=7.229 \text{ \AA}$ @ Mg_3Sb_2 ; $a=b=4.671 \text{ \AA}$, $c=7.403 \text{ \AA}$ @ Mg_3Bi_2)也接近, 因此, 二者化合形成的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 晶体结构类型不变, 且物相稳定(如图 3 所示)^[43–44]。其中, Mg 原子有 2 种不同类型的键合状态, 一种是 Mg^{2+} 阳离子, 位于 Sb/Bi 八面体间隙, 另一种以共价键的形式与 Sb 原子构成 $(\text{Mg}_2\text{Sb}_2)^{2-}$ 阴离子基团。 $(\text{Mg}_2\text{Sb}_2)^{2-}$ 阴离子基团和 Mg^{2+} 以离子键连接, 构成了具有复杂网络结构的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 晶体结构, 这导致该材料具

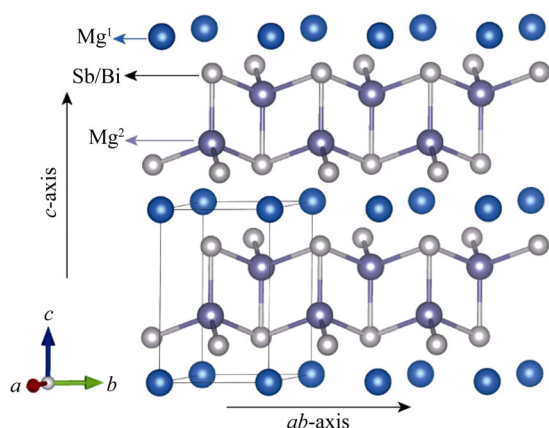
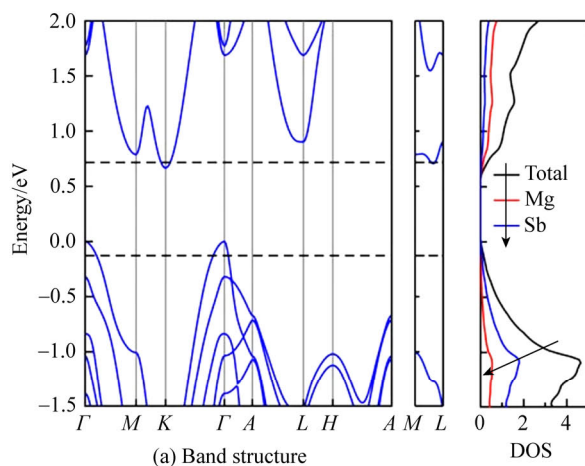


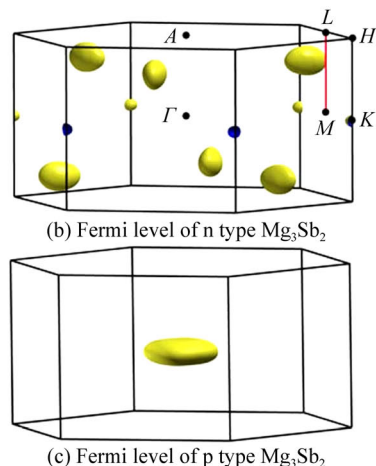
图 3 $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ 基化合物晶体结构^[43]

Fig. 3 Crystal structure of $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ compound^[43]



(a) Band structure

DOS



(b) Fermi level of n type Mg_3Sb_2

(c) Fermi level of p type Mg_3Sb_2

图 4 Mg_3Sb_2 的能带结构^[46]

Fig. 4 Band structure of Mg_3Sb_2 alloy^[46]

3) 热电性能。本征 Mg_3Sb_2 中存在天然的 Mg 空位, 捕获电子的同时释放等量的空穴, 从而使 Mg_3Sb_2 表现为 p 型电传导。当 Mg 含量大于名义组

有较低的晶格热导率。这种特殊层状结构以及离子键、共价键共存现象有利于在 Mg_3X_2 ($\text{X}=\text{Sb,Bi}$) 内部形成相对独立的电子与声子传输网络, 以及电学与热学性能的解耦优化^[44–45]。

2) 能带结构。能带结构特征是决定电输运性能的主要因素, Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的能带结构相似, 但带隙差别较大。作为间接带隙半导体, Mg_3Sb_2 的间接带隙较大, 约为 0.6 eV, 相较于传统 Bi_2Te_3 偏大, 因此, 其载流子浓度较低^[46–47]; 而 Mg_3Bi_2 是一种 II 型拓扑节线半金属, 不存在带隙, 其载流子浓度远高于 Mg_3Sb_2 ^[48]。二者化合物 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 的带隙随着 Sb/Bi 的变化而改变, 电输运性能也随之发生改变(如图 4a 所示)^[46–47, 49–50]。以 Mg_3Sb_2 为例, 其价带顶主要由 Sb 5p 决定, 导带底主要由 Mg 3s 决定, 这说明该化合物的 p 型和 n 型电传导特性主要由阴离子和阳离子的电子态主导。此外, Mg_3Sb_2 的价带顶位于高对称点 Γ 点, 其能带简并度为 1; 而导带底位于沿着 ML 方向上的非高对称点 K 点, n 型 Mg_3Sb_2 的等能 Fermi 面显示(图 4b), 在 Brillouin 区内的 $M-L$ 线处有 6 个独立的完整载流子袋, 在 K 点处有 6 个三分之一的载流子袋。因此, ML 谱带和 K 谱带的能带简并度分别为 6 和 2, 共 8 个。而 p 型 Mg_3Sb_2 的 Fermi 面仅显示 1 个各向异性的载流子袋(图 4c)。高的能带简并度能够显著增加态密度有效质量, 从而有效地提高功率因子。因此, n 型 Mg_3Sb_2 化合物的热电性能在理论上是优于 p 型 Mg_3Sb_2 化合物的。

成, 即 Mg 过量时, Mg 空位的形成受到过量 Mg 的抑制, 化合物由 p 型转变为 n 型, 在中温区热电性能优良^[51], 通过适当掺杂可以进一步优化其热电性

能, 已报道中温 zT 值达到 1.5 以上^[47, 52-53]。近来研究发现, 将 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 合金化后得到 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 化合物, 一方面引入大量的晶格点缺陷, 增强声子散射、降低晶格热导率, $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 的晶格热导率约 $0.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (450 K), 仅为 Mg_3Sb_2 的一半左右^[54]。另一方面, $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 的能带间隙随着 Bi 含量的增加逐渐减小, zT 峰值也随之从中温区向近室温区移动, 富 Bi 的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 合金在近室温区表现出优异的热电性能。并在合适的浓度下使样品达到最佳的能带结构, 即具备高能带简并度与低能带有效质量, 同时优化电导率及 Seebeck 系数^[54]。Han 等^[55]报道, 在 $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 化合物中随着 Bi 元素含量的增加, 带隙降低, 能带有效质量减小, 但迁移率提高, 作为描述电-热输运和能带结构之间复杂耦合关系的材料参数 B 因子随之大幅度提升, 达到 3.07, 实验得到 $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_{1.0}\text{Bi}_{1.0}\text{Mn}_{0.01}$ 在 50 °C 时的 zT 达到 0.75, 在 50~250 °C 温区的平均 zT 值为 1.13。Mao 等^[56]研究了 Te 掺杂 $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.998-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{0.002}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) 化合物的热电性能, 随着 Sb 的增加, 带隙增大, 其电传输特性由半金属转变为半导体, 功率因子则呈现出先增大后减小的趋势, 由于合金散射增强导致晶格热导率随着 Sb 含量的增加而降低, 实验得到 $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.498}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.002}$ 在 350 K 的最大 zT 值为 0.9, 200~350 K 温区的平均 zT 值为 0.6, 其近室温热电性能与商用 n 型 Bi_2Te_3 基材料相当, 且其力学性能优于 Bi_2Te_3 基热电材料, 在近室温热电制冷应用中表现出极大潜力。

此外, Mg 空位也是影响富 Bi 的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 合金近室温热电性能的重要因素。Wood 等^[57]利用 Mg 蒸汽进行饱和退火处理, 减小了晶界处 Mg 空位对载流子浓度的消极影响, 使样品在晶粒长大过程中仍能保持 n 型导电性, 300 K 时 zT 值达到 0.8。Song 等^[58]通过热压与热锻法制备强织构 $\text{Mg}_{3.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 合金, 室温下平行于织构方向的载流子迁移率显著提高, 而热输运性质未发生明显变化, 这种独立的电输运优化使材料的平均 zT 值得到有效提升。Li 等^[59]报道贫 Bi 的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 中 Bi 空位与 Mg 空位复合, 减弱了 Mg 空位的强电子散射, 提高了载流子迁移率和功率因子, 同时还保持了较高的声子散射作用, 降低了晶格热导率, 提高了 zT 值, 这证实了在 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 中异质空位演化对热电性能提高的重要作用。

研究还发现, 纳米复合也是提高 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 热电性能的有效手段。在 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2/\text{多壁碳纳米管}$

(MWCNT) 复合材料中, 由于 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 和 MWCNT 的声子谱不匹配, 二者界面处产生很大的界面热阻, 使晶格热导率降低。同时, 由于 MWCNT 的电导率很高, 使 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2/\text{MWCNT}$ 复合材料保持较高的功率因子, 在近室温区(323~573 K)获得了较大的平均 zT 值(1.14)^[60]。

通过能带工程、缺陷工程和微观结构调控富 Bi 的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 合金的电输运性能和热导率的研究已取得一定突破, 实现了近室温热电性能的大幅提升。准确理解材料中载流子散射以及内部多重缺陷的作用对进一步优化 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 材料近室温热电性能至关重要。

此外, p 型的 MgAgSb 也是一类新型的近室温热电材料。2012 年, Kirkham 等^[61]首次报道了 p 型 $\alpha\text{-MgSbAg}$ 的热电性质, 表现出声子玻璃-电子晶体行为, 在 500 K 时 zT 值达到 0.56。目前, 通过性能优化其最大 zT 值达到 1.0^[62]。此外, MgAgSb 在工作温度上表现出优异的平均 zT 值, 在 225 K 的温差下, 单臂器件的热电转换效率达到 8.5%^[63]。

3 近室温新型 IV-VI 族热电材料

IV-VI 族化合物在中温区具有优异的热电性能, 诸如 PbTe , GeTe 等传统热电材料已在空间发电、工业余热发电等领域获得应用^[17, 64], 而 SnSe 等化合物的中温热电性能在近些年获得重大突破, zT 值达到 2.0 以上^[65-68]。随后, Zhao 等^[69-75]研究发现 SnSe 等 IV-VI 化合物不仅具有良好的中温热电性能, 在近室温区的热电性能也极具竞争力。

1) 晶体结构。 SnSe 化合物在室温属于正交晶系 $Pnma$ 空间群($a=11.49 \text{ \AA}$, $b=4.44 \text{ \AA}$, $c=4.135 \text{ \AA}$) (如图 5 所示)^[76]。沿 a 轴方向, Sn 和 Se 原子紧密结合, 然后以 van der Waals 力堆叠在一起, 原子之间的键长长短相间; 沿 b 轴方向是“之字形”结构; 沿 c 轴方向是“扶手椅”结构, Sn 和 Se 原子之间键长较短且键合紧密。由图 5b 可见, 1 个 Sn 原子与周围 Se 原子形成了 4 种不同类型的化学键, 就导致了 SnSe 化合物具有明显的各向异性特征。 SnSe 的层状结构导致强烈的晶格非谐性和本征低的晶格热导率。在 800 K 附近时, SnSe 发生可逆相变, 由 $Pnma$ 空间群转变为 $Cmcm$ 空间群($a=4.31 \text{ \AA}$, $b=11.70 \text{ \AA}$, $c=4.31 \text{ \AA}$), 其晶体对称性提高 1 倍^[65]。

2) 能带结构。 SnSe 化合物的能带结构复杂, 表现为间接带隙半导体特征(如图 6 所示)^[76]。在室温, 其第 1 Brillouin 区价带最大值(VBM)沿着 Γ -Z

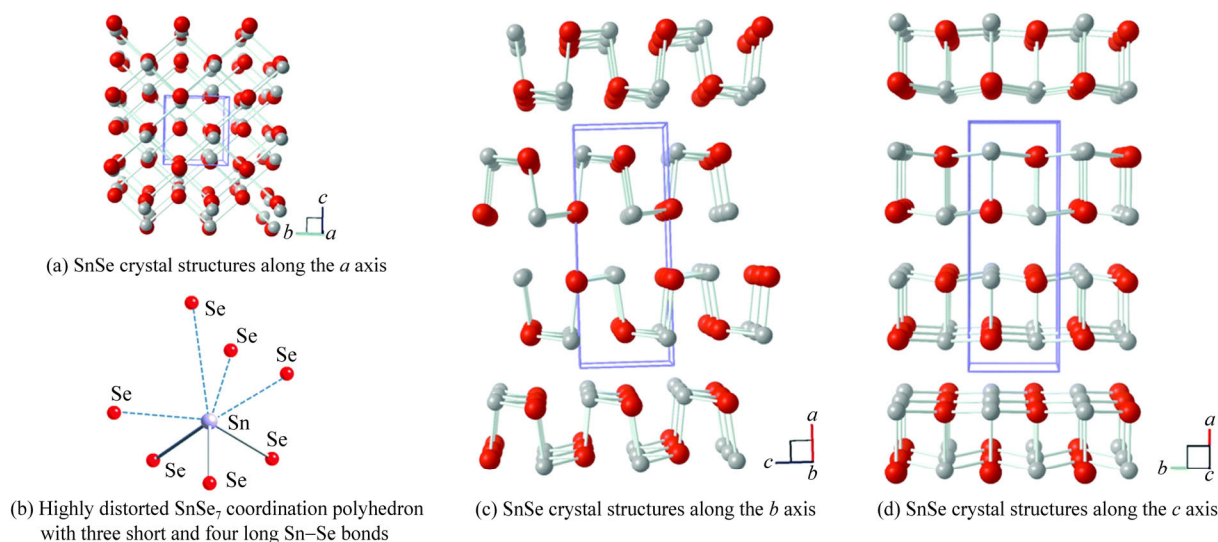


图5 SnSe 的低温 $Pnma$ 型晶体结构(灰色圆球表示 Sn 原子, 红色圆球表示 Se 原子)^[76]

Fig. 5 SnSe crystal structure $Pnma$ at room temperature (Sn atoms are shown in gray and Se atoms in red)^[76]

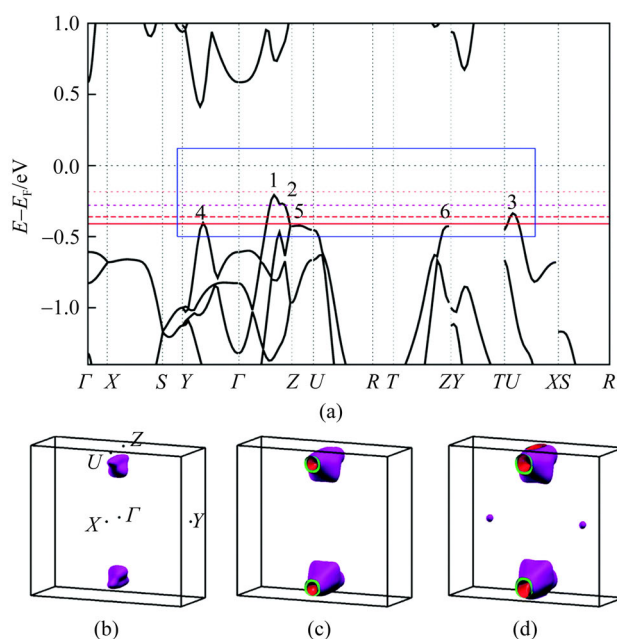


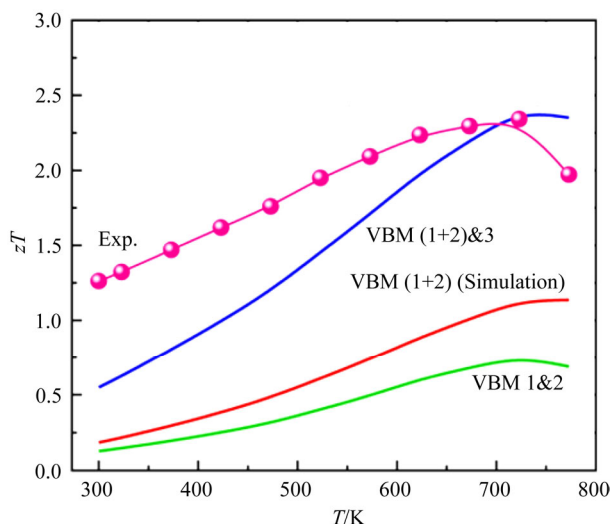
图6 (a)室温 $\text{SnSe}(Pnma)$ 空间群的能带结构图, (b~d)载流子浓度分别为 5×10^{19} , $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时对应的 SnSe 的 Fermi 面^[76]

Fig. 6 (a) Electronic band structure of SnSe indicates non-parabolic, complex multi-band valence states; (b–d) Fermi surfaces of SnSe ($Pnma$) at 5×10^{19} , $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, respectively^[76]

方向(能带 1), 第 2 个价带位于 VBM 的正下方(能带 2), 第 3 个价带最大值沿着 $U-X$ 方向(能带 3)。计算表明, 第 2 价带的位置仅比第 1 价带低 0.06 eV, 第 3 价带极大值和第 1 价带极大值的差异也仅有 0.13 eV, 这比 PbTe 化合物第 1 和第 2 能带差(0.15 eV)还要小。因此, 随着掺杂浓度的提高, Fermi 能级能够轻易跨过多重价带。重掺杂的 SnSe 的 Fermi

能级甚至能够到达第 4、5、6 价带上^[66]。 SnSe 化合物在高温 $Cmcm$ 组态下也表现出多价带结构, 这些价带上的电子很容易通过热激发跃迁到导带上。与具有 NaCl 晶体结构的 PbTe 等化合物相比, SnSe 拥有极值差异小的多重价带是其所特有的, 这具有提高 Seebeck 系数的作用^[77]。

3) 热电性能。Qin 等^[69]研究发现, 在 $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Se}$ 化合物中, Pb 的合金化使其带隙增加($E_g \approx 33 \text{ k}_B T$), 以及动量和能量空间多能带对齐, 从而提高了载流子迁移率和能带有效质量, 结果导致材料的热电性能大幅提高, $\text{Sn}_{0.91}\text{Pb}_{0.09}\text{Se}$ 的室温 zT 值达到 1.2 以上, 可与传统 Bi_2Te_3 基热电材料相媲美(如图 7 所示)。随后, Liu 等^[71]向 p 型 SnSe 中引入 Cu 原子, 通过“晶格素化”降低 SnSe 晶格中的空位浓度, 显著减弱晶格缺陷对载流子的散射, 使载流子迁移率显著提升。 Cu/Sn 原子取代对电子能带结构也产生影响, 促进了多能带合成和有效质量的增加, 实现了电导率和 Seebeck 系数的协同优化, 室温的功率因子约 $100 \mu\text{W}/(\text{K}^2 \cdot \text{cm})$, zT 值达到 1.5。基于该材料的热电器件制冷温差最大可达 61.2 K。该研究团队还提出“栅格素化”概念, 通过物理气相沉积(PVD)生长晶体的方法制备 PbSe 晶体, 在 PbSe 晶体中额外引入微量的 Pb , 使 PbSe 晶格中的本征 Pb 空位被填补, 其对应的点缺陷散射被削弱, 从而提高载流子迁移率, 室温载流子迁移率约 $52 \mu\text{W}/(\text{K}^2 \cdot \text{cm})$, 室温 zT 值也随之提高至 0.9^[73]。基于 n 型 PbSe 和 p 型 SnSe 的热电器件在室温实现了 73.3 K 的最大制冷温差^[73]。LAST 体系^[74]、 PbTe 体系^[75]也有被用于热电制冷的报道。

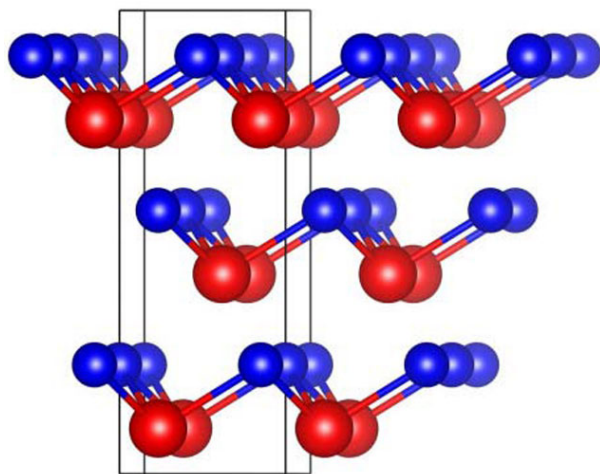
图 7 多能带协同调控实现超高温 zT 值^[69]Fig. 7 Multiband synglisis leading to ultrahigh zT values^[69]

4 低温 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 热电材料

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金是目前室温以下低温区热电性能最好的热电制冷材料之一。其能带结构随着组分含量、温度、压力等的变化而改变,从而表现出半金属、直接带隙半导体和间接带隙半导体等丰富的电输运行行为,其能带有效质量小、电子迁移率高。此外,层状晶体结构还导致其各向异性的热电性能。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金复杂的物理性质引起了人们的研究兴趣。

1) 晶体结构。纯 Bi 和纯 Sb 均为半金属材料,两者具有相同的 A7 型菱方晶体结构(空间群为 $R\bar{3}m$)和相似的晶格参数(Bi: $a=4.5460 \text{ \AA}$, $c=11.8620 \text{ \AA}$; Sb: $a=4.3084 \text{ \AA}$, $c=11.2740 \text{ \AA}$),二者可形成无限固溶体^[78-79]。固溶体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的晶体结构示意图如图 8 所示。每层含 6 个原子,原子间为共价键结合,层与层之间化学键较弱,容易沿着层与层之间滑移,力学性能较差,但优于传统 Bi_2Te_3 基热电材料^[78]。此外,层状晶体结构导致其各向异性的低温热电性能。

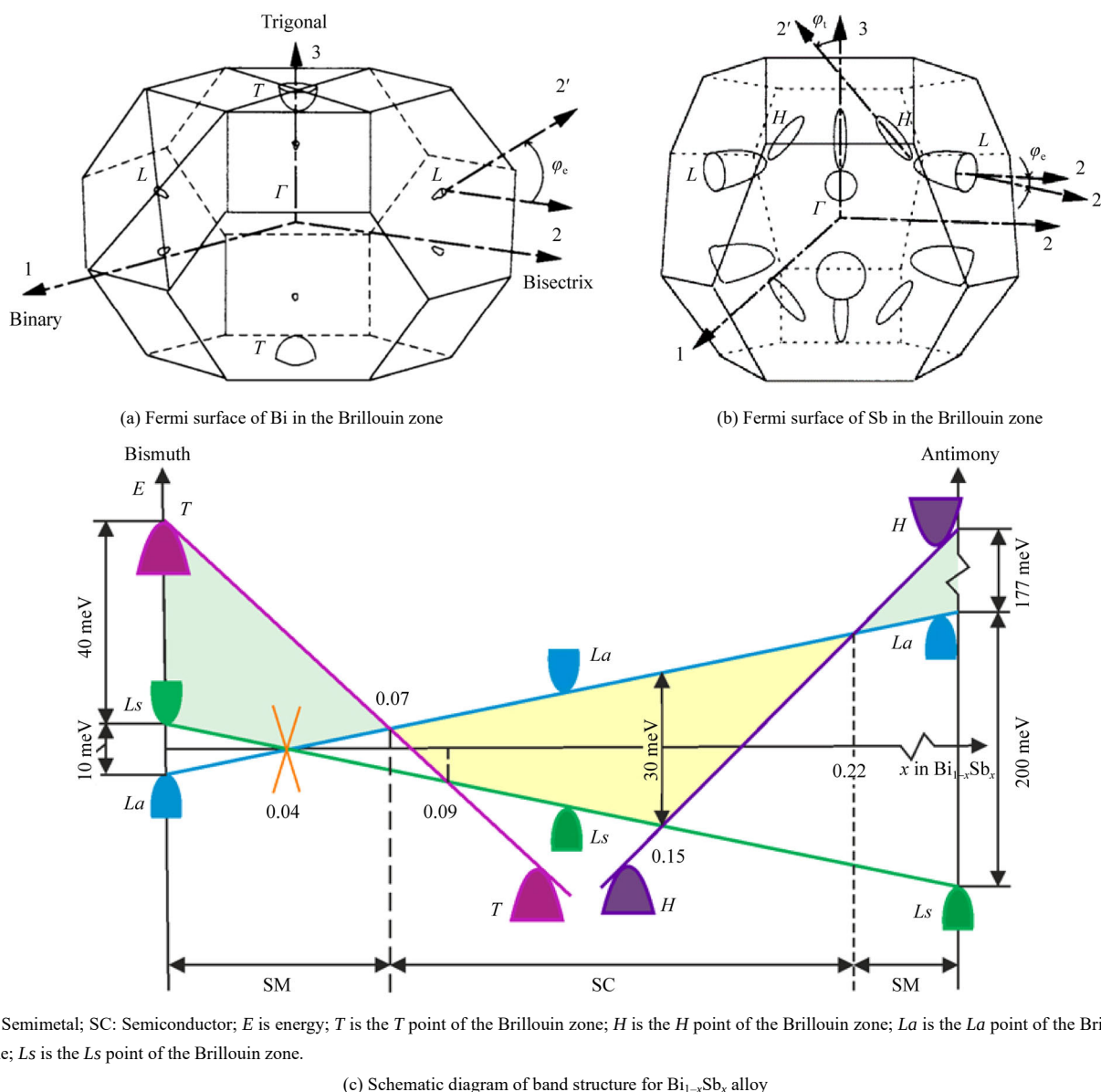
2) 能带结构。图 9a 为 Bi 的 Brillouin 区图。由图 9a 可见,空穴位于以 T 点为中心的 2 个半椭圆口袋中,这些是沿三角轴的旋转椭圆体。 T 价带可以用简单抛物线模型来描述。而电子则位于以布里渊区 L 点为中心的 6 个半准椭圆口袋中,这些准椭圆体沿二元-二等分面外倾斜 ϕ_c 角的方向被显著拉长,这种高度各向异性的形状导致沿 2 个方向的有效质量较小,电子迁移率较高。在 Sb 中,电子口袋也位于 Brillouin 区的 L 点,而空穴位于 6 个等效的 H 点

图 8 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 固溶体合金的晶体结构示意图(红色和蓝色球体分别表示 Bi 和 Sb 原子)^[78]Fig. 8 Schematic diagram of the crystal structure for $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solution, the red and blue spheres represent Bi and Sb atoms, respectively^[78]

(图 9b),这种立方对称性的分离比在 Bi 中更为明显,导致 Sb 中的载流子浓度大于 Bi。纯 Bi 和纯 Sb 均为半金属材料, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 固溶体合金的能带结构则随着 Sb 含量的变化而改变(图 9c),当 Sb 的含量在 $0 < x < 0.04$ 范围, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的能带结构和 Bi 相同,但是能带重叠和带隙减小,当 $x=0.04$ 时,带隙减小至零。当 Sb 含量增加至 $0.04 < x < 0.07$,位于 Brillouin 区 L 点的由成键轨道形成的能带(L_s)和由反键轨道形成的能带(L_a)发生反转,带隙随 Sb 含量的增加而增大。当 Sb 含量 $x=0.07$ 时, L 点的导带与 T 点的价带之间不再重叠, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 由半金属转变为半导体。当 Sb 含量继续增加至 $0.07 < x < 0.22$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 表现为窄带隙半导体,其带隙在 $x=0.15\sim 0.17$ 处达到最大,具有优异的低温热电性能。当 Sb 含量达到 $x \geq 0.22$ 时, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的能带结构与 Sb 类似,恢复为半金属行为^[80-81]。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的能带结构不仅和组分有关,还受温度的影响,这使得该合金的电输运性能研究变得异常复杂。

3) 低温热电性能。元素 Bi 和 Sb 完全固溶,但是固溶体 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的液相线和固相线之间的温差较大,这与 Si-Ge 合金相图类似^[82]。制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金时容易出现严重的成分偏析,要得到成分均匀的 Bi-Sb 合金材料通常需要缓慢冷却和长时间的扩散退火。因此,制备方法和工艺是影响 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 成分均匀性和低温热电性能的重要因素。

区熔法是制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶的常用方法,一般通过降低晶体生长速度来抑制成分偏析、提高晶体



SM: Semimetal; SC: Semiconductor; E is energy; T is the T point of the Brillouin zone; H is the H point of the Brillouin zone; La is the La point of the Brillouin zone; Ls is the Ls point of the Brillouin zone.

图9 Bi、Sb 在 Brillouin 区的 Fermi 面, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金在 Fermi 面附近的能带结构示意图^[17, 80–81]

Fig. 9 Fermi surface of Bi and Sb in the Brillouin zone, schematic diagram of band structure for $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloy^[17, 80–81]

的成分均匀性。Tiller 等^[83]报道, 单晶生长速率 R 需满足如下关系:

$$R < DG / \Delta T \quad (2)$$

式中: D 为二元合金相扩散常数(室温约 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$); G 为凝固界面的温度梯度; ΔT 为液相线和固相线之间的温差。Smith 等^[84]采用区熔法合成了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ ($0 < x < 0.4$) 单晶, 并系统研究了 20~300 K 温区的低温热电性能。当 Sb 含量 x 在 0.03~0.16 之间时, 其热电优值 zT 值在 70~100 K 温区达到峰值, 实验得到 $\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ 单晶在 80 K 的最大 Z 值为 $5.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ($zT=0.42$)。随后, Yim 等^[85]采用水平区熔技术制备了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶, $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 在 80~110 K 温区的热电性能优异, 最大 Z 值为达到 $6.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$

(80 K, $zT=0.52$)。然而, 由于 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 的熔点较低, 区熔法生长单晶时很难形成大的温度梯度, 也很难通过低温退火提高其成分均匀性。

后来, Lenoir 等^[86–87]通过移动加热器法 (THM) 制备了成分均匀的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶材料, 当生长速率较低时, 晶体倾向于沿垂直于三角轴的方向生长。对于 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 来说, 即便不使用晶种, 也较容易生长出单晶。研究得到 $\text{Bi}_{0.92}\text{Sb}_{0.08}$ 单晶的 Z 值在 50 K 时达到最大, 约 $5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 其无量纲热电优值 zT 则在较宽的温区 (80~270 K) 保持较高值 (0.46)。

提拉法也被成功用于 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶的制备^[88–89]。Zemskov 等^[90]采用提拉法生长的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶和 Te/Sn 掺杂的 Bi-Sb 单晶直径达到 20~25 mm, 长度

约 100 mm。随后, 他们通过加入 Sb 晶种也生长出成分均匀的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶, 实验得到 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的低温最大 zT 值约 0.42 (140 K), 适当的掺杂 Te 后, 其 zT 值提高至 0.6 (100 K)^[91]。

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶虽然具有较好的低温热电性能, 但其机械性能较差, 且单晶制备工艺复杂, 制备周期长, 这导致 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶的发展和应用受到了制约。为了进一步提高 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 材料的综合性能, 人们采用不同的制备方法合成 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 多晶。对于多晶材料来说, 虽然其电传输性能相对单晶材料有所下降, 但是通过晶粒尺寸的调控和纳米复合, 利用材料内部存在的大量晶界对声子的散射作用, 可以有效地降低材料的热导率, 优化热电性能。

高温熔融制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 多晶也像单晶一样存在成分偏析, 要得到成分均匀的 Bi-Sb 合金材料通常需要缓慢冷却和长时间的扩散退火。Kitagawa 等^[92]采用高温熔融结合长时间低温退火的方法制备了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 多晶合金, 并研究了其在 20~300 K 温度范围内的热电性能, 实验得到最大功率因子约 $8.5 \text{ mW} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$ 。Hor 等^[93]采用高温熔融结合缓慢冷却、长时间退火的工艺制备了 Sn 掺杂的 p 型 BiSb 多晶合金, 并研究了元素含量对低温热电性能的影响, p 型 $\text{Bi}_{0.885}\text{Sb}_{0.075}\text{Sn}_{0.04}$ 在 200 K 时的最大 zT 值为 0.08。高温熔融结合长时间扩散退火虽然可以使 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 合金元素分布更为均匀, 但其合成周期长, 能耗大, 大规模生产应用的成本高, 且所得样品由于晶粒粗大机械性能也较差。

粉末冶金是以金属/非金属粉末为原料, 经过成形和烧结, 制取块体材料的制备技术。具有晶粒细小、显微组织均匀、无成分偏析等优点, 这是传统高温熔炼无法比拟的。近年来粉末冶金技术已被用于制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 多晶材料^[94-98]。本课题组采用机械合金化结合无压/压力烧结、放电等离子烧结等粉末冶金技术制备了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 多晶热电材料, 并系统研究了 n 型掺杂、p 型掺杂、纳米复合等对其低温热电性能的影响^[4, 97-99]。实验得到 Nb 掺杂 n 型 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{13}\text{Nb}_2$ 的最大 Z 值约 $1.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (196 K, $zT=0.35$), Pb 掺杂 p 型 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{14}\text{Pb}_1$ 的最大 zT 值为 0.11 (210 K)。Combe 等^[95]将机械合金化和放电等离子烧结制备的 $\text{Bi}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$ 块体材料再次进行放电等离子烧结, 这种变形处理引入大量位错和孪晶, 增强声子散射、降低晶格热导率, 得到低温最大 zT 值为 0.31 (200 K)。

Luo 等^[100]报道熔融纺丝(MS)结合放电等离子烧结制备 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 多晶块状材料, 熔融纺丝过程的

快速冷却使晶粒细化, 增强了声子散射、降低晶格热导率; 同时还使材料的带隙增大导致迁移率提高、电子浓度降低和功率因子的提高, 实验得到的最大 Z 值为 $2.74 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (120 K, $zT=0.33$)。随后, Gao 等^[101]采用同样的熔融纺丝结合放电等离子烧结方法制备了 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 多晶材料, 熔融纺丝过程中的快速凝固不仅抑制了成分偏析, 还细化晶粒、显著降低了晶格热导率, 100 K 附近的晶格热导率仅 $1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 研究还发现 Bi-Sb 合金的带隙随着温度的升高而逐渐减小。在 100~150 K 温区, 由微米级晶粒组成的熔融纺丝 n 型 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 多晶材料的 zT 值接近 0.6, 施加磁场后, 在磁热电效应的作用下, zT 值提高至 0.7。Wang 等^[102-103]采用熔融纺丝结合热压方法制备了 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 纳米复合材料。研究了 SbCl_3 掺杂和多孔结构对其低温热电性能的影响。在退火过程中, 由于 SbCl_3 的升华, 形成了纳米/微尺度的多孔结构, 同时有少量的 SbCl_3 掺杂到 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 基体中。多孔结构导致强声子散射、晶格热导率降低至 $0.71 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而功率因子维持在较高值 ($66 \mu\text{W} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$)。在 180 K 时, $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}/1\%$ (体积分数) SbCl_3 样品的 zT 达到最大值, 约 0.45。施加 1 T 磁场后, zT 值提高至 0.64 (220 K)^[103]。

5 低温 p 型 CsBi_4Te_6 热电材料

CsBi_4Te_6 是一种准一维结构的窄带隙半导体, 具有优异的低温热电性能^[6, 104]。它具有单斜相结构, 空间群为 $C2/m$, 其阳离子 Cs^+ 层和阴离子 $[\text{Bi}_4\text{Te}_6]^-$ 层沿晶体结构的 c 轴方向交替堆叠, $[\text{Bi}_4\text{Te}_6]^-$ 层具有 NaCl 型结构^[6] (如图 10 所示)。层与层之间通过 Bi—Bi 键连接, 形成了很强的各向异性, Bi—Bi 键的存在导致 CsBi_4Te_6 非常窄的带隙 (0.08 eV, 约为 Bi_2Te_3 的 1/2)^[11, 105], 这种晶体结构在 Bi 的硫族化合物中非常少见。1997 年 Schindler 等^[106]利用多硫族熔剂技术首次合成了 CsBi_4Te_6 单晶材料。随后的研究表明, CsBi_4Te_6 对掺杂剂的种类和浓度有很好的响应。Chung 等^[6, 104]采用高温熔炼的方法合成了 CsBi_4Te_6 材料并研究了掺杂对其热电性能的影响, 研究得到 0.05% (摩尔分数) SbI_3 掺杂的 CsBi_4Te_6 在 225 K 的最大 zT 值达到 0.8 以上, 优于传统 Bi_2Te_3 基合金的低温热电性能。尽管 CsBi_4Te_6 表现出优异的 p 型低温热电性能, 但是制备过程中通常使用活性极强的 Cs 单质元素, 需用有毒的甲醛进行清洗, 工艺复杂, 风险较高, 使得 CsBi_4Te_6 的研究受到诸多限制。

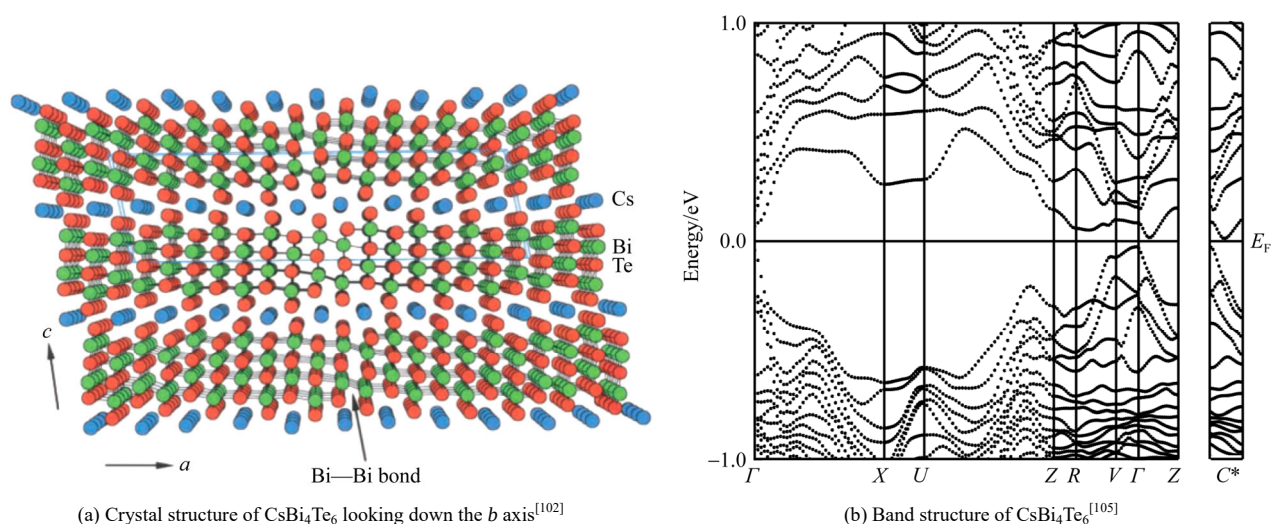


图 10 CsBi₄Te₆ 的晶体结构(沿 *b* 轴)和能带结构
Fig. 10 Crystal structure looking down the *b* axis and band structure of CsBi₄Te₆

6 深低温 FeSb₂ 热电材料

FeSb₂ 属于正交晶系, 空间群为 *Pnnm*, 晶格常数为: $a=5.83 \text{ \AA}$, $b=6.54 \text{ \AA}$, $c=3.20 \text{ \AA}$ ^[5] (如图 11a 所示)。FeSb₂ 是一种窄禁带半导体材料, 室温下禁带宽度约 0.03 eV, 在低温具有强电子关联特性^[107] (如图 11b 所示)。在深低温区具有巨 Seebeck 系数和优异的电输运性能, 是一类有前景的深低温热电材料。研究报道 FeSb₂ 合金在 10 K 的 Seebeck 系数达

到约 $-45\,000 \mu\text{V/K}$, 在 12 K 时的功率因子达到约 $2\,300 \mu\text{W}\cdot\text{K}^{-2}\cdot\text{cm}^{-1}$, 比传统 Bi₂Te₃ 基材料高 2 个数量级。但是, 其低温热导率过高, 导致其低温下的 *Z* 值仅 0.4×10^{-3} (12 K)^[108–109]。但是, 深低温 FeSb₂ 合金的巨 Seebeck 系数仍有争议。通过元素掺杂^[110]、纳米结构^[111–112]等增强声子散射、降低热导率, 或者利用高纯度 FeSb₂ 单晶中的声子曳引效应显著提高 Seebeck 系数和电性能^[113], 有望在提高 FeSb₂ 深低温热电性能方面发挥积极作用。

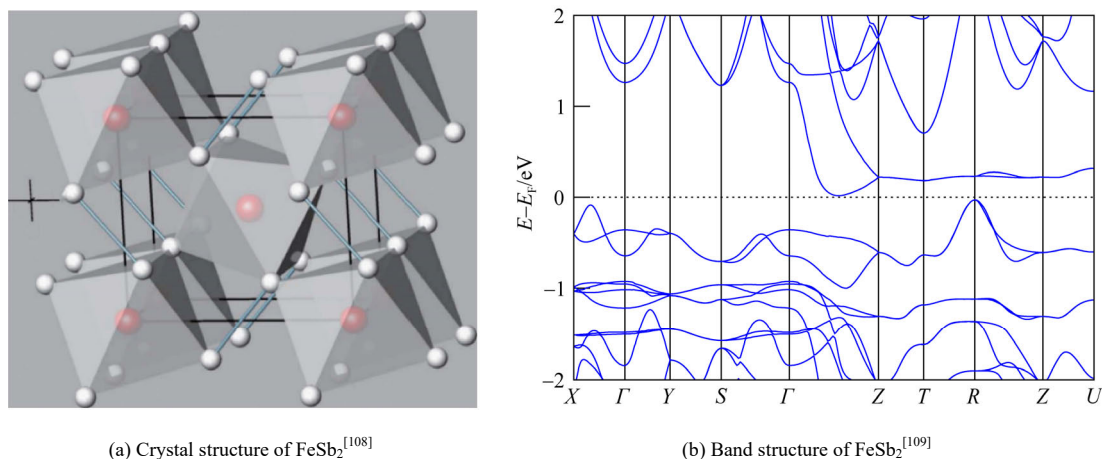


图 11 FeSb₂ 的晶体结构和能带结构
Fig. 11 Crystal structure and band structure of FeSb₂

7 总结与展望

热电制冷是基于 Peltier 效应实现制冷的一种固体制冷技术, 热电制冷效率主要取决于热电材料的性能。为了提高热电制冷效率、增强热电制冷技术

在低温制冷领域的竞争力, 研究开发高性能热电制冷材料具有重要意义。

本文系统综述了热电制冷材料的研究进展, 包括近室温区传统 Bi₂Te₃ 基材料、新型 Mg₃(Sb,Bi)₂ 基材料, 低温 Bi_{1-x}Sb_x 材料、CsBi₄Te₆ 材料, 以及深

低温 FeSb_2 材料等。 Bi_2Te_3 基合金是一类传统的热电材料, 在近室温区具有优异的热电性能, 通过掺杂可以获得热电性能优异的 n 型或 p 型材料, 室温附近 zT 值约 1.0 左右。近年来, 通过新概念、新机制、新制备方法, 使 Bi_2Te_3 基合金的热电性能得到大幅提高, 近室温热电优值 zT 达到 1.5 以上。但是, Te 的地壳丰度很低, 碲矿资源分布稀疏, 成本较高; 另外, Bi_2Te_3 基合金层状晶体结构导致其力学性能较差, 这些都限制了该材料的大规模工业化应用。 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 是一类中温热电材料, 近来的研究发现其能带间隙随着 Bi 含量的增加而减小, zT 峰值也随之向近室温区移动, 富 Bi 的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 合金在近室温区表现出优异的热电性能, 可与传统 Bi_2Te_3 基材料的热电性能相媲美。而且 Mg 的价格便宜, 在未来工业化应用方面具有优势。但是, Mg 元素易挥发、易氧化, 使用过程中不稳定, $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 合金的稳定性问题是亟待解决的难题。

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 是为数不多的低温热电材料, 在室温以下温区具有良好的热电性能, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 单晶的低温热电性能较好, 但是力学性能较差, 使用过程中容易解理; 近年来, 人们开发了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ 多晶材料, 其力学性能优于单晶, 但是热电性能还难以达到单晶水平。 CsBi_4Te_6 是一类性能优异的 p 型低温热电材料, 但在制备过程中通常使用活性极强的 Cs 单质元素, 需用有毒的甲醛进行清洗, 工艺复杂, 风险较高, 有关 CsBi_4Te_6 的研究较少。

FeSb_2 是仅有的在 50 K 附近展示出良好前景的深低温热电材料, 其深低温电传输性能优异, 但是热导率较高, 其深低温热电性能有待深入研究。

总体来说, 随着科技的发展, 热电制冷在国防建设、航空航天、高科技等领域的应用需求越来越迫切, 但是有关低温热电性能的研究却不多, 这也是热电制冷技术发展缓慢的原因之一。基于商用 Bi_2Te_3 基合金的一级制冷器的制冷温度约 230 K, 多级制冷器的制冷温度低至 150 K 左右, 而商用 Bi_2Te_3 基合金在室温以下的热电性能急剧降低, 难以满足低温制冷的需求, 亟待研究开发高性能低温热电材料来满足低温制冷, 尤其是深低温制冷的应用需求。

参考文献:

- [1] MAO J, CHEN G, REN Z F. Thermoelectric cooling materials[J]. *Nat Mater*, 2021, 20: 454–461.
- [2] 徐庆, 赵琨鹏, 魏天然, 等. 热电材料的研究现状与未来展望[J].

硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1296–1305.

- XU Qing, ZHAO Kunpeng, WEI Tianran, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(7): 1296–1305.
- [3] 袁珉慧, 乐文凯, 谈小建, 等. 二维共价键子结构 Zintl 相热电材料研究及进展[J]. *物理学报*, 2021, 70(20): 272–287.
- YUAN Minhui, LE Wenkai, TAN Xiaojian, et al. *Acta Phys Sin*, 2021, 70(20): 272–287.
- [4] CHEN Z, ZHOU M, HUANG R J, et al. Thermoelectric properties of p-type Pb-doped $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Pb}_x$ alloys at cryogenic temperatures[J]. *J Alloys Compd*, 2012, 511(1): 85–89.
- [5] BENTEN A, MADSEN G K H, JOHNSEN S, et al. Experimental and theoretical investigations of strongly correlated $\text{FeSb}_{2-x}\text{Sn}_x$ [J]. *Phys Rev B*, 2006, 74(20): 205105.
- [6] CHUNG D Y, HOGAN T, BRAZIS P, et al. CsBi_4Te_6 : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications[J]. *Science*, 2000, 287(5455): 1024–1027.
- [7] HUANG B L, KAVIANY M. *Ab initio* and molecular dynamics predictions for electron and phonon transport in bismuth telluride[J]. *Phys Rev B*, 2008, 77(12): 125209.
- [8] GOLDSMID H J, DOUGLAS R W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration[J]. *Br J Appl Phys*, 1954, 5(11): 386–390.
- [9] DELVES R T, BOWLEY A E, HAZELDEN D W, et al. Anisotropy of the electrical conductivity in bismuth telluride[J]. *Proc Phys Soc*, 1961, 78(5): 838–844.
- [10] LI B B, ZHAI R S, FANG T, et al. Mid-temperature thermoelectric performance of zone-melted $\text{Sb}_2(\text{Te,Se})_3$ alloys near phase transition boundary[J]. *J Materiomics*, 2019, 5(4): 590–596.
- [11] LARSON P, LAMBRECHT W R L. Electronic structure and magnetism in Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , and Sb_2Te_3 doped with transition metals (Ti–Zn)[J]. *Phys Rev B*, 2008, 78(19): 195207.
- [12] WANG G, CAGIN T. Electronic structure of the thermoelectric materials Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 from first-principles calculations[J]. *Phys Rev B*, 2007, 76(7): 075201.
- [13] DRABBLE J R, GROVES R D, WOLFE R. Galvanomagnetic effects in n-type bismuth telluride[J]. *Proc Phys Soc*, 1958, 71(3): 430–443.
- [14] YOUN S J, FREEMAN A J. First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of Bi_2Te_3 [J]. *Phys Rev B*, 2001, 63(8): 085112.
- [15] FANG T, LI X, HU C L, et al. Complex band structures and lattice dynamics of Bi_2Te_3 -based compounds and solid solutions[J]. *Adv Funct Materials*, 2019, 29(28): 1900677.
- [16] 李敬锋, 周敏, 裴俊. 热电材料及其制备技术[M]. 北京: 科学出版社, 2023.
- [17] YAVORSKY B Y, HINSCHKE N F, MERTIG I, et al. Electronic structure and transport anisotropy of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 [J]. *Phys Rev B*, 2011, 84(16): 165208.
- [18] PEI J, CAI B W, ZHUANG H L, et al. Bi_2Te_3 -based applied

- thermoelectric materials: Research advances and new challenges[J]. Natl Sci Rev, 2020, 7(12): 1856–1858.
- [19] JIANG J, CHEN L D, BAI S Q, et al. Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type $\text{Bi}_2(\text{Te, Se})_3$ by spark plasma sintering[J]. Mater Sci Eng B, 2005, 117(3): 334–338.
- [20] YAMASHITA O, TOMIYOSHI S. Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds doped with various additives[J]. J Appl Phys, 2004, 95(1): 161–169.
- [21] ZHU T J, HU L P, ZHAO X B, et al. New insights into intrinsic point defects in V_2VI_3 thermoelectric materials[J]. Adv Sci, 2016, 3(7): 1600004.
- [22] NAVRÁTIL J, STARÝ Z, PLECHÁČEK T. Thermoelectric properties of p-type antimony bismuth telluride alloys prepared by cold pressing[J]. Mater Res Bull, 1996, 31(12): 1559–1566.
- [23] OH T. Thermoelectric properties of the hot-pressed $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ alloys[J]. Scr Mater, 2000, 42(9): 849–854.
- [24] JIANG J, CHEN L D, BAI S Q, et al. Thermoelectric performance of p-type Bi–Sb–Te materials prepared by spark plasma sintering[J]. J Alloys Compd, 2005, 390(1/2): 208–211.
- [25] HU L P, ZHU T J, LIU X H, et al. Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials[J]. Adv Funct Mater, 2014, 24(33): 5211–5218.
- [26] YIM W M, FITZKE E V, ROSI F D. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 – Sb_2Se_3 pseudo-ternary alloys in the temperature range 77 to 300 K[J]. J Mater Sci, 1966, 1(1): 52–65.
- [27] HU L P, LIU X H, XIE H H, et al. Improving thermoelectric properties of n-type bismuth–telluride-based alloys by deformation-induced lattice defects and texture enhancement[J]. Acta Mater, 2012, 60(11): 4431–4437.
- [28] YAN X, POUDEL B, MA Y, et al. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [J]. Nano Lett, 2010, 10(9): 3373–3378.
- [29] LI L, WEI P, YANG M J, et al. Strengthened interlayer interaction and improved room-temperature thermoelectric performance of Ag-doped n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ [J]. Sci China Mater, 2023, 66(9): 3651–3658.
- [30] LU T Q, NAN P F, SONG S L, et al. Enhanced thermoelectric performance through homogenously dispersed MnTe nanoparticles in p-type $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ nanocomposites[J]. Chin Phys B, 2018, 27(4): 047207.
- [31] TANG X F, XIE W J, LI H, et al. Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(1): 012102.
- [32] 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.
- [33] ZHU T J, XU Z J, HE J, et al. Hot deformation induced bulk nanostructuring of unidirectionally grown p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric materials[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(38): 11589–11594.
- [34] XU Z J, HU L P, YING P J, et al. Enhanced thermoelectric and mechanical properties of zone melted p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric materials by hot deformation[J]. Acta Mater, 2015, 84: 385–392.
- [35] DENG R G, SU X L, HAO S Q, et al. High thermoelectric performance in $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.54}\text{Te}_3$ nanostructured with ZnTe[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(6): 1520–1535.
- [36] YANG G S, NIU R M, SANG L N, et al. Ultra-high thermoelectric performance in bulk BiSbTe /amorphous boron composites with nano-defect architectures[J]. Adv Energy Mater, 2020, 10(41): 2000757.
- [37] YANG G S, SANG L N, YUN F F, et al. Significant enhancement of thermoelectric figure of merit in BiSbTe -based composites by incorporating carbon microfiber[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(15): 2008851.
- [38] KIM S I, LEE K H, MUN H A, et al. Thermoelectrics. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics[J]. Science, 2015, 348(6230): 109–114.
- [39] PAN Y, AYDEMIR U, GROVOGUI J A, et al. Melt-centrifuged $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$: Engineering microstructure toward high thermoelectric efficiency[J]. Adv Mater, 2018: e1802016.
- [40] ZHUANG H L, PEI J, CAI B W, et al. Thermoelectric performance enhancement in BiSbTe alloy by microstructure modulation via cyclic spark plasma sintering with liquid phase[J]. Adv Funct Materials, 2021, 31(15): 2009681.
- [41] SAGLIK K, YAHYAOGU M, CANDOLFI C, et al. Enhancing thermoelectric and mechanical properties of p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ through rickardite mineral ($\text{Cu}_{2.9}\text{Te}_2$) incorporation[J]. Chem Mater, 2023, 35(9): 3603–3613.
- [42] WANG Y, YANG X, FENG J, et al. Nanostructuring and band engineering boosting thermoelectric performance of Bi–Sb–Te alloys via CsBr doping[J]. Sci China Mater, 2023, 66(10): 3991–4000.
- [43] MARTINEZ M, HAASE A, BRAUER G. Crystal-structure of $\alpha\text{-Mg}_3\text{Sb}_2$ [J]. Acta Crystallogr B, 1974, 30(15): 2006–2009.
- [44] LI A R, FU C G, ZHAO X B, et al. High-performance $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ thermoelectrics: Progress and perspective[J]. Research, 2020, 2020: 1934848.
- [45] ZHENG C, HOFFMANN R, NESPER R, et al. Site preferences and bond length differences in CaAl_2Si_2 -type Zintl compounds[J]. J Am Chem Soc, 1986, 108(8): 1876–1884.
- [46] ZHANG J W, SONG L R, 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.
- [47] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Isotropic conduction network and defect chemistry in $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_2$ -based layered zintl compounds with high thermoelectric performance[J]. Adv Mater, 2016, 28(46): 10182–10187.

- [48] ZHANG X M, JIN L, DAI X F, et al. Topological type-II nodal line semimetal and dirac semimetal state in stable kagome compound Mg_3Bi_2 [J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(19): 4814–4819.
- [49] ULLAH M, MURTAZA G, RAMAY S M, et al. Structural, electronic, optical and thermoelectric properties of Mg_3X_2 (X=N, P, As, Sb, Bi) compounds[J]. *Mater Res Bull*, 2017, 91: 22–30.
- [50] IMASATO K, KANG S D, OHNO S, et al. Band engineering in Mg_3Sb_2 by alloying with Mg_3Bi_2 for enhanced thermoelectric performance[J]. *Mater Horiz*, 2018, 5(1): 59–64.
- [51] GORAI P, ORTIZ B R, TOBERER E S, et al. Investigation of n-type doping strategies for Mg_3Sb_2 [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(28): 13806–13815.
- [52] MAO J, SHUAI J, SONG S W, et al. Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg_3Sb_2 -based materials[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114(40): 10548–10553.
- [53] XING T, ZHU C X, SONG Q F, et al. Ultralow lattice thermal conductivity and superhigh thermoelectric figure-of-merit in (Mg, Bi) Co-doped GeTe [J]. *Adv Mater*, 2021, 33(17): e2008773.
- [54] IMASATO K, KANG S D, SNYDER G J. Exceptional thermoelectric performance in $\text{Mg}_3\text{Sb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}$ for low-grade waste heat recovery[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(3): 965–971.
- [55] HAN Z J, GUI Z G, ZHU Y B, et al. The electronic transport channel protection and tuning in real space to boost the thermoelectric performance of $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_{2-\gamma}\text{Bi}_\gamma$ near room temperature[J]. *Research*, 2020, 2020: 1672051.
- [56] MAO J, ZHU H T, DING Z W, et al. High thermoelectric cooling performance of n-type Mg_3Bi_2 -based materials[J]. *Science*, 2019, 365(6452): 495–498.
- [57] WOOD M, KUO J J, IMASATO K, et al. Improvement of low-temperature zT in a Mg_3Sb_2 - Mg_3Bi_2 solid solution via Mg-vapor annealing[J]. *Adv Mater*, 2019, 31(35): e1902337.
- [58] SONG S W, MAO J, SHUAI J, et al. Study on anisotropy of n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials[J]. *Appl Phys Lett*, 2018, 112(9): 092103.
- [59] LI J W, LIU W S, XU W, et al. Bi-deficiency leading to high-performance in $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ -based thermoelectric materials[J]. *Adv Mater*, 2023, 35(23): e2209119.
- [60] LIANG Z X, XU C C, SHANG H J, et al. Near-room-temperature thermoelectric performance enhancement via phonon spectra mismatch in $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ -based material by incorporating multi-walled carbon nanotubes[J]. *Adv Energy Mater*, 2023, 13(25): 2301107.
- [61] KIRKHAM M J, DOS SANTOS A M, RAWN C J, et al. Abinitio determination of crystal structures of the thermoelectric material MgAgSb [J]. *Phys Rev B*, 2012, 85(14): 144120.
- [62] ZHAO H Z, SUI J, TANG Z J, et al. High thermoelectric performance of MgAgSb -based materials[J]. *Nano Energy*, 2014, 7: 97–103.
- [63] KRAEMER D, SUI J, MCENANEY K, et al. High thermoelectric conversion efficiency of MgAgSb -based material with hot-pressed contacts[J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(4): 1299–1308.
- [64] ROWE D M. CRC handbook of thermoelectrics[M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.
- [65] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y S, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. *Nature*, 2014, 508(7496): 373–377.
- [66] ZHAO L D, TAN G J, HAO S Q, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe [J]. *Science*, 2016, 351(6269): 141–144.
- [67] CHANG C, WU M H, HE D S, 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.
- [68] SU L Z, WANG D Y, WANG S N, et al. High thermoelectric performance realized through manipulating layered phonon-electron decoupling[J]. *Science*, 2022, 375(6587): 1385–1389.
- [69] QIN B C, WANG D Y, LIU X X, et al. Power generation and thermoelectric cooling enabled by momentum and energy multiband alignments[J]. *Science*, 2021, 373(6554): 556–561.
- [70] QIN B C, ZHAO L D. Moving fast makes for better cooling[J]. *Science*, 2022, 378(6622): 832–833.
- [71] LIU D R, WANG D Y, HONG T, et al. Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics[J]. *Science*, 2023, 380(6647): 841–846.
- [72] QIN B C, WANG D Y, HONG T, et al. High thermoelectric efficiency realized in SnSe crystals via structural modulation[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 1366.
- [73] QIN Y X, QIN B C, HONG T, et al. Grid-plainification enables medium-temperature PbSe thermoelectrics to cool better than Bi_2Te_3 [J]. *Science*, 2024, 383(6688): 1204–1209.
- [74] ZHU Y C, YU Y, ZHANG H D, et al. Large mobility enables higher thermoelectric cooling and power generation performance in n-type $\text{AgPb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ crystals[J]. *J Am Chem Soc*, 2023: 24931–24939.
- [75] LIU S B, QIN Y X, WEN Y, et al. Efforts toward the fabrication of thermoelectric cooling module based on N-type and P-type PbTe ingots[J]. *Adv Funct Materials*, 2024, 34(26): 2315707.
- [76] ZHAO L D, CHANG C, TAN G J, et al. SnSe : A remarkable new thermoelectric material[J]. *Energy Environ Sci*, 2016, 9(10): 3044–3060.
- [77] SHI G S, KIOUPAKIS E. Quasiparticle band structures and thermoelectric transport properties of p-type SnSe [J]. *J Appl Phys*, 2015, 117(6): Q12.009.
- [78] EKTARAWONG A, BOVORNATANARAKS T, ALLING B. Role of spin-orbit coupling in the alloying behavior of multilayer $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ solid solutions revealed by a first-principles cluster expansion[J]. *Phys Rev B*, 2020, 101(13): 134104.
- [79] DEVAUX X, BROCHIN F, DAUSCHER A, et al. Production of

- ultrafine powders of Bi–Sb solid solution[J]. *Nanostruct Mater*, 1997, 8(2): 137–147.
- [80] LENOIR B, SCHERRER H, CAILLAT T. Chapter 4 An overview of recent developments for BiSb Alloys[M]//Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I. Amsterdam: Elsevier, 2001: 101–137.
- [81] KOZHEMYAKIN G N, ZAYAKIN S A. High magnetoresistance in $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$ single crystals doped with Te and Sn[J]. *J Appl Phys*, 2020, 127(13): 133904.
- [82] BASU R, SINGH A. High temperature Si–Ge alloy towards thermoelectric applications: A comprehensive review[J]. *Mater Today Phys*, 2021, 21: 100468.
- [83] TILLER W A, JACKSON K A, RUTTER J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals[J]. *Acta Metall*, 1953, 1(4): 428–437.
- [84] SMITH G E, WOLFE R. Thermoelectric properties of bismuth-antimony alloys[J]. *J Appl Phys*, 1962, 33(3): 841–846.
- [85] YIM W M, AMITH A. Bi–Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling[J]. *Solid State Electron*, 1972, 15(10): 1141–1165.
- [86] LENOIR B, CASSART M, KINANY-ALAOUI M, et al. Thermoelectric properties of Bi-Sb alloys prepared by THM[C]//AIP Conference Proceedings. Kansas City, Missouri (USA). AIP, 1994: 230–234.
- [87] LENOIR B, DEMOUGE A, PERRIN D, et al. Growth of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ alloys by the traveling heater method[J]. *J Phys Chem Solids*, 1995, 56(1): 99–105.
- [88] KOZHEMYAKIN G N, NALIVKIN M A, ROM M A, et al. Growing Bi–Sb gradient single crystals by a modified Czochralski method[J]. *J Cryst Growth*, 2004, 263(1–4): 148–155.
- [89] KOZHEMYAKIN G N, LUTSKIY D V, ROM M A, et al. Growth of $\text{Sb}_x\text{Bi}_{1-x}$ gradient single crystals by the Czochralski method with Bi feed[J]. *J Cryst Growth*, 2009, 311(6): 1466–1470.
- [90] ZEMSKOV V S, BELAYA A D, KOZHEMYAKIN G N, et al. Growth of single crystals of bismuth-antimony alloys by Czochralski method[J]. *J Cryst Growth*, 1985, 71(1): 243–245.
- [91] ZEMSKOV V S, BELAYA A D, BELUY U S, et al. Growth and investigation of thermoelectric properties of Bi–Sb alloy single crystals[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 212(1/2): 161–166.
- [92] KITAGAWA H, NOGUCHI H, KIYABU T, et al. Thermoelectric properties of Bi–Sb semiconducting alloys prepared by quenching and annealing[J]. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65(7): 1223–1227.
- [93] HOR Y S, CAVA R J. Thermoelectric properties of Sn-doped Bi–Sb[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 479(1/2): 368–371.
- [94] MARTIN-LOPEZ R, LENOIR B, DEVAUX X, et al. Mechanical alloying of BiSb semiconducting alloys[J]. *Mater Sci Eng A*, 1998, 248(1/2): 147–152.
- [95] COMBE E, FUNAHASHI R, TAKEUCHI T, et al. Thermal deformation effects on thermoelectric properties for $\text{Bi}_{0.82}\text{Sb}_{0.18}$ alloys[J]. *J Alloys Compd*, 2017, 692: 563–568.
- [96] MARTIN-LOPEZ R, DAUSCHER A, SCHERRER H, et al. Thermoelectric properties of mechanically alloyed Bi–Sb alloys[J]. *Appl Phys A Mater Sci Process*, 1999, 68(5): 597–602.
- [97] SONG C M, HUANG R J, ZHOU M, et al. Low-temperature thermoelectric properties of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Nb}_x$ alloys prepared by high-pressure sintering[J]. *J Phys Chem Solids*, 2010, 71(7): 999–1003.
- [98] HUANG R J, SONG C M, CAI F S, et al. Thermoelectric performance of ternary Bi–Sb–Ag alloys prepared by mechanical alloying and subsequent pressureless sintering[J]. *J Phys Chem Solids*, 2007, 68(7): 1400–1404.
- [99] ZHOU M, CHEN Z, CHU X X, et al. Effect of nano- ZrW_2O_8 on the thermoelectric properties of $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ composites[J]. *J Electron Mater*, 2012, 41(6): 1263–1266.
- [100] LUO T T, WANG S Y, LI H, et al. Low temperature thermoelectric properties of melt spun $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ alloys[J]. *Intermetallics*, 2013, 32: 96–102.
- [101] GAO S, GASKINS J, HU X X, et al. Enhanced figure of merit in bismuth-antimony fine-grained alloys at cryogenic temperatures[J]. *Sci Rep*, 2019, 9(1): 14892.
- [102] WANG J, ZHU C, LUO F, et al. Magnetism modulation for cryogenic thermoelectric enhancements in Fe_3O_4 nanoparticle-incorporated $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ nanocomposites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(6): 8105–8119.
- [103] WANG J, LUO F, ZHU C, et al. Cryogenic thermoelectric enhancements in SbCl_3 -doped porous $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ alloys[J]. *J Mater Chem C*, 2023, 11(12): 4056–4069.
- [104] CHUNG D Y, HOGAN T P, ROCCI-LANE M, et al. A new thermoelectric material: CsBi_4Te_6 [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(20): 6414–6428.
- [105] GREANYA V A, TONJES W C, LIU R, et al. Angle-resolved photoemission study of the high-performance low-temperature thermoelectric material CsBi_4Te_6 [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65(20): 205123.
- [106] SCHINDLER J L, HOGAN T P, BRAZIS P W, et al. Electrical properties and figures of merit for new chalcogenide-based thermoelectric materials[J]. *MRS Online Proc Libr*, 1997, 478(1): 327–332.
- [107] KANG C J, KOTLIAR G. Study for material analogs of FeSb_2 : Material design for thermoelectric materials[J]. *Phys Rev Materials*, 2018, 2(3): 034604.
- [108] BENTEN A, JOHNSEN S, MADSEN G K H, et al. Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb_2 [J]. *Europhys Lett*, 2007, 80(1): 17008.
- [109] SUN P J, OESCHLER N, JOHNSEN S, et al. Narrow band gap and enhanced thermoelectricity in FeSb_2 [J]. *Dalton Trans*, 2010, 39(4): 17008.

- 1012–1019.
- [110] JANAKI J, MANI A, SATYA A T, et al. Influence of Ni doping on the electrical and structural properties of FeSb_2 [J]. *Phys Status Solidi B*, 2012, 249(9): 1756–1760.
- [111] ZHAO H Z, POKHAREL M, ZHU G H, et al. Dramatic thermal conductivity reduction by nanostructures for large increase in thermoelectric figure-of-merit of FeSb_2 [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(16): 163101.
- [112] KOIRALA M, ZHAO H Z, POKHAREL M, et al. Thermoelectric property enhancement by Cu nanoparticles in nanostructured FeSb_2 [J]. *Appl Phys Lett*, 2013, 102(21): 213111.
- [113] TAKAHASHI H, OKAZAKI R, ISHIWATA S, et al. Colossal Seebeck effect enhanced by quasi-ballistic phonons dragging massive electrons in FeSb_2 [J]. *Nat Commun*, 2016, 7: 12732.

Progress on Thermoelectric Cooling Materials

ZHOU Min¹, SU Haojian^{1,2}, SHI Li¹, LI Laifeng¹

(1. Key Laboratory of Cryogenic Science and Technology, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Centre of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Extended Abstract

Conventional vapor compression cooling technologies become a challenge because of the high global warming risks. In addition, most of the refrigerant fluids working in vapor compression plants is environmentally harmful. The thermoelectric solid-state cooling is realized by electricity without mechanically moving parts or emissions, offering a sustainable solution to overcome the environmental pollution. However, the thermoelectric cooling efficiency is not competitive, compared with the conventional vapor compression cooling. To improve the efficiency of thermoelectric refrigeration and enhance the competitiveness of thermoelectric refrigeration technology, it is of great significance to develop high-performance thermoelectric refrigeration materials.

Recent research work focus on the thermoelectric refrigeration materials like conventional Bi_2Te_3 -based materials, $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ -based materials, IV–VI semiconductors at near room temperature, and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, CsBi_4Te_6 , FeSb_2 alloys at low temperatures.

At near room temperatures, Bi_2Te_3 -based alloy is a kind of conventional thermoelectric material, which has excellent thermoelectric properties. The zT value of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials prepared by the Bridgman method or zone melting method is approximately 1. The thermoelectric properties of Bi_2Te_3 -based alloys are greatly improved, and the zT value of Bi_2Te_3 -based thermoelectric materials is increased based on developed concepts, mechanisms and preparation methods. The zT value of some p-type $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ is >1.5 . The zT value of some n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ is >1 . However, the crust abundance of Te is rather low, the tellurium resources are scattered and the cost is high. Mg_3X_2 ($\text{X}=\text{Sb}, \text{Bi}$) compound is a kind of layered Zintl phase, which has the characteristics of “phonon glass-electron crystal (PGEC)”, non-toxicity and high abundance of constituent elements. Recent studies indicate that the band gap of $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ alloy decreases with the increase of Bi content, and the peak value of zT also moves to the near room temperature region. Bi-rich $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ alloy shows the excellent thermoelectric properties in the near room temperature region, which is comparable to the thermoelectric properties of conventional Bi_2Te_3 -based materials. The IV–VI compounds such as SnSe have good mid-temperature thermoelectric properties and extremely competitive thermoelectric properties in the near room temperature region.

$\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ is one of the low temperature thermoelectric materials, which has good thermoelectric properties in the temperatures below room temperature. $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ single crystal has good low temperature thermoelectric properties, but poor mechanical properties, which is easy to cleavage during use. In recent years, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ polycrystalline materials are developed, whose the mechanical properties are better than those of single crystals, but the thermoelectric properties are difficult to reach the level of single crystals. CsBi_4Te_6 is a kind of p-type low-temperature thermoelectric material with the excellent properties, but in the preparation process, element Cs with an intense activity is usually used, and toxic formaldehyde is required for cleaning. FeSb_2 is an only deep low-temperature thermoelectric material that shows a good prospect near 50 K, and its deep low-temperature electric transmission performance is excellent, but the thermal conductivity is high, and its deep low-temperature thermoelectric performance needs to be further investigated.

Summary and prospects The thermoelectric cooling technology has a potential in the field of refrigeration for 5G chips, infrared detector, and temperature controlling, etc.. To improve the efficiency of thermoelectric refrigeration and enhance the competitiveness of thermoelectric refrigeration technology, it is of great significance to develop high-performance thermoelectric refrigeration materials. However, the refrigeration temperature of the first-stage refrigerator is 230 K based on commercial Bi_2Te_3 -based alloy, and the refrigeration temperature of the multi-stage refrigerator is as low as 150 K, while the thermoelectric performance of the commercial Bi_2Te_3 -based alloy is sharply reduced at below room temperature, which is difficult to meet the

needs of low-temperature refrigeration. It is thus necessary to develop high-performance low-temperature thermoelectric cooling materials to meet the low-temperature refrigeration in the future.

Keywords thermoelectric cooling; thermoelectric material; thermoelectric performance; thermoelectric figure of merit

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



周敏，中国科学院理化技术研究所研究员，博士生导师。中国材料研究学会热电分会理事，中国制冷学会未来制冷技术工作委员会委员。先后主持和参与国家重点研发计划、国家重大科研装备项目、国家自然科学基金等多项科研项目。在包括 Nat. Commun., J. Mater. Chem. A, Adv. Func. Mater., Appl. Phys. Lett., J. Am. Chem. Soc.等顶尖学术期刊发表学术论文 50 余篇，受邀为 Inorg. Chem. Front., NPG Asia Mater.等期刊撰写研究进展综述文章，多次受邀做大会报告。撰写学术专著《热电材料及其制备技术》(科学出版社)。主要研究方向为热电功能材料的基础研究，及其在半导体固态制冷、热电发电领域的应用研究。



师莉，中国科学院理化技术研究所研究员，全国钢标准化技术委员会委员，中国金属学会绿色制造标准化技术委员会委员，钢铁工业综合标准化技术委员会副主任委员。主要从事涉氢材料、储存和输送系统关键技术研究。主持和参与了 14 项 ISO 国际标准和 51 项国家/行业标准的编制，立项《输氢管道用钢板》《输氢管道用钢管》2 项国家标准，获中国标准创新贡献奖、全国钢标委技术标准优秀奖、冶金科学技术奖、2021 全国钢标准化工作者突出贡献奖、国际(ISO)标准卓越贡献奖等奖项。