

观点和展望

塑性热电材料研究进展及展望

徐波 田永君[†]

(燕山大学, 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

(2024 年 8 月 14 日收到; 2024 年 9 月 3 日收到修改稿)

近年来, 以 Ag_2S 为代表的塑性热电材料研究取得显著进展. 该类材料因具有较低的滑移势垒和较高的解理能, 表现出优异的室温塑性, 并可通过固溶优化实现塑性和热电性能的协同提升. 最新研究表明, Mg_3Bi_2 基单晶材料在塑性变形能力和室温热电性能方面综合表现更佳. 微观结构表征及理论计算分析揭示了位错滑移在 Mg_3Bi_2 单晶塑性变形过程中的关键作用, 特别是多个滑移系表现出较低的滑移势垒. 这些发现不仅深化了对塑性热电材料微观变形机制的理解, 还为优化材料性能和开发新型柔性热电器件奠定了重要基础. 未来将这些材料应用于实际器件仍面临热稳定性、化学稳定性和界面接触等挑战, 这些问题的解决将推动塑性热电材料在柔性电子领域的应用.

关键词: 塑性热电材料, 柔性热电器件, Ag_2S , Mg_3Bi_2

PACS: 62.20.fq, 72.15.Jf, 81.40.Lm, 88.20.rb

DOI: 10.7498/aps.73.20241129

CSTR: 32037.14.aps.73.20241129

1 引言

热电器件基于 Seebeck 效应和 Peltier 效应, 能够实现热能与电能之间的直接转换^[1,2]. 因具有可微型化、高可靠性、长寿命以及无噪声等优势, 热电器件在温差发电与电子器件制冷等领域得到了广泛应用^[3]. 随着柔性电子技术的迅速发展, 可穿戴设备、柔性显示器和传感器等新型电子器件逐渐走向实际应用. 在此背景下, 柔性热电器件作为这些新型电子器件的潜在持续供能解决方案, 成为了研究热点. 柔性热电器件的设计要求材料同时具备良好的机械柔韧性和高热电性能^[4]. 目前, 基于无机薄膜材料、有机材料以及有机/无机复合材料开发的热电器件展现出良好的柔性, 能够实现弯折、扭转等变形模式. 然而, 这些材料的热电性能与传统无机热电材料相比仍存在显著差距^[5].

无机热电块体材料虽具有优异的热电性能, 但

其本征脆性限制了在柔性器件中的应用. 因此, 开发兼具塑性变形能力与高热电性能的新型无机材料成为重要研究方向. 近年来, 无机塑性热电材料研究取得显著进展, 多项突破性成果相继报道. 新型塑性无机热电材料体系的成功开发为提高热电转换效率和设计柔性电子器件开辟了新途径. 尽管取得了这些进展, 仍有许多科学问题和技术挑战需要解决, 例如塑性热电材料中的微观变形机制、基于塑性热电材料的新型柔性器件在实际应用中的界面设计及异质互连集成等. 突破这些科学和技术瓶颈不仅对于塑性热电材料领域的未来发展具有重要意义, 而且将为新一代柔性电子器件的实现提供关键支持.

2 塑性热电材料的发展

传统半导体材料的本征脆性主要源于其晶体结构内具有方向性和饱和性的共价键或离子键. 这种键合特性导致材料在外力作用下, 尤其是引发晶

[†] 通信作者. E-mail: fhcl@ysu.edu.cn

面滑移时, 会遭受原子间强烈相互作用和较高的能垒, 从而表现出极其有限的变形能力. 半导体与金属材料的变形行为主要区别在于材料内部化学键结合方式不同. 金属材料中的金属键是非定向性的, 使得金属原子在受到外力时, 容易发生滑移或重新排列, 从而表现出良好的塑性和延展性. 一般而言, 材料表现出明显塑性需满足两个核心要求: 首先, 材料内部存在具有低滑移势垒的晶面(即滑移面), 这些滑移面在外加应力作用下易发生原子、位错或界面的相对移动, 从而实现宏观的塑性形变; 其次, 在这些滑移面内, 原子间保持较强的相互作用(即较高的解理能), 以确保在滑移过程中滑移面的稳定性, 进而保持材料整体结构的完整性.

近年来, 多种无机塑性热电材料体系被相继报道, 包括 InSe [6], ZnS [7] 和 Ag_2S [8] 基材料等. 其中室温下具有层状褶皱单斜结构的 Ag_2S 备受关注, 它展现出了类金属的延展性和塑性变形能力. 研究表明, Ag_2S 的优异塑性来源于其较低的滑移势垒以及较高的解理能[8]. 通过与 Ag_2Se , Ag_2Te 合金化[9–13], 引入过冷液相[14], 高熵材料设计[15] 和 Cu 掺杂[16] 等策略, 研究人员进一步优化了 Ag_2S 的塑

性和热电性能(图1). 例如, $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ 具有更低的层错能和更高的解理能, Te 合金化还可以优化载流子浓度和迁移率, 从而表现出比 Ag_2S 更佳的变形能力和热电性能[12]. 基于高熵材料设计的立方赝三元 $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 合金结合了 Ag_2S 的塑性和 Ag_2Se , Ag_2Te 较高的热电性能, 协同提升了材料的热电性能[15]. 此外, $(\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ 的制备则填补了空穴型塑性热电材料的空白[16]. 在器件应用方面, 研究者成功将电子型 Ag_2S 基材料与空穴型 Pt-Rh 线构成热电回路, 制备了基于塑性热电材料的新型器件[12,17].

3 Mg_3Bi_2 基塑性热电材料

最近, 哈尔滨工业大学(深圳) 热电材料与器件团队联合中国科学院物理研究所和吉林大学在 *Nature* 上发表了关于 Mg_3Bi_2 单晶塑性热电材料的突破性研究成果[18]. 研究表明, Mg_3Bi_2 单晶在 ab 面内的压缩应变超过 75% (图2(a)), 拉伸应变高达 100% (图2(b)), 相较传统热电材料高出 1 个数量级(图2(c)), 甚至超越了部分具有类似晶体结构的金属(如钛、镁、锆、钴、钨等). 这种优异的变形能力使 Mg_3Bi_2 单晶可以在室温下轻松实现

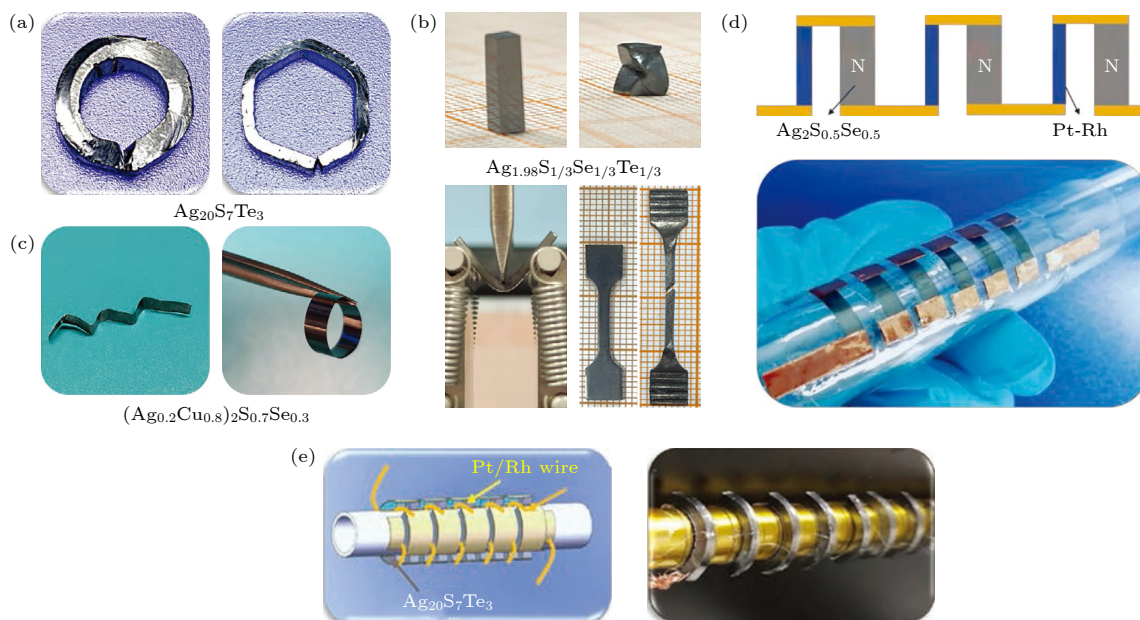


图1 Ag_2S 基塑性热电材料 (a) $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ [12]; (b) $\text{Ag}_{1.98}\text{S}_{1/3}\text{Se}_{1/3}\text{Te}_{1/3}$ [15]; (c) $(\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ [16]; 基于 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ (d) 和 $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ (e) 的塑性热电器件[10,12]. 引用的图片已获相关授权

Fig. 1. Ag_2S -based plastic thermoelectric materials: (a) $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ [12]; (b) $\text{Ag}_{1.98}\text{S}_{1/3}\text{Se}_{1/3}\text{Te}_{1/3}$ [15]; (c) $(\text{Ag}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{0.3}$ [16]; thermoelectric devices based on $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ [10] (d) and $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ [12] (e). Reproduced with permission from John Wiley and Sons and The Royal Society of Chemistry.

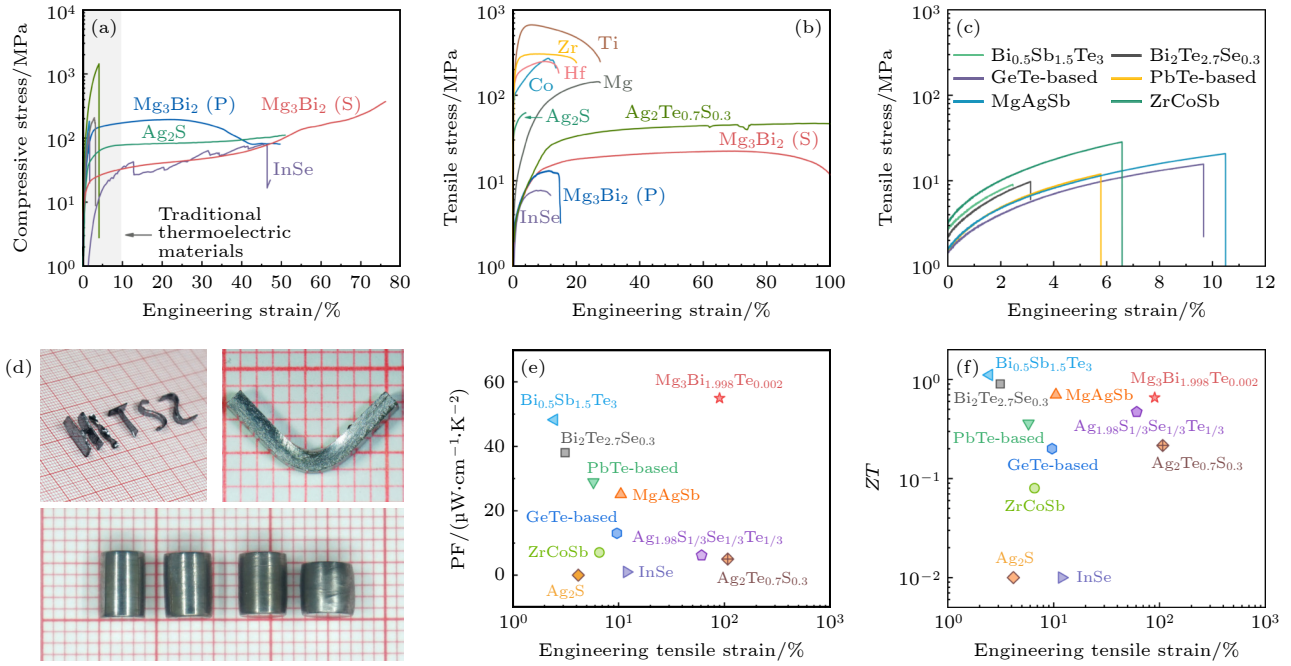


图 2 Mg_3Bi_2 单晶塑性和热电性能^[18] (a) Mg_3Bi_2 单晶与其他材料的压缩应力应变曲线对比; (b) Mg_3Bi_2 单晶与部分密排六方金属及塑性热电材料的拉伸应力应变曲线对比; (c) 传统热电材料的拉伸应力应变曲线; (d) 变形后的 Mg_3Bi_2 单晶材料; 热电材料功率因子 (e) 和热电优值 (f) 与相应的最大拉伸应变。引用的图片已获相关授权

Fig. 2. Plasticity and thermoelectric properties of Mg_3Bi_2 single crystal^[18]: (a) Compressive stress-strain curves of different thermoelectric materials and ductile semiconductors; (b) tensile stress-strain curves of different hexagonal close-packed metals and ductile semiconductors; (c) tensile stress-strain curves of traditional thermoelectric materials; (d) optical images of deformed Mg_3Bi_2 ; power factor (e) and room-temperature ZT (f) of different thermoelectric materials versus the maximum engineering tensile strain. Reproduced with permission from Springer Nature.

弯折、扭曲等多种塑性形变 (图 2(d)). 除塑性外, 经优化的 Mg_3Bi_2 单晶还表现出卓越的室温热电性能. $\text{Mg}_3\text{Bi}_{1.998}\text{Te}_{0.002}$ 单晶在 ab 面内的热电功率因子 (PF) 高达 $55 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与商用电子型 Bi_2Te_3 基材料相当 (图 2(e)). 该单晶材料的室温热电优值 (ZT) 约为 0.65 (图 2(f)). 通过比较不同材料的室温热电性能与最大拉伸应变, 可以发现 Mg_3Bi_2 基单晶的塑性与热电性能均表现优异, 其综合性能优于目前报道的其他塑性半导体材料.

微观结构表征发现变形后的 Mg_3Bi_2 单晶表面出现大量滑移带 (图 3(a)), 内部存在高密度位错 (图 3(b)). 此外, 研究者利用第一性原理计算系统地评估了 Mg_3Bi_2 中潜在滑移系的滑移势垒和解理能. 计算得到了 $(1\bar{1}00)$ 晶面的滑移能等高线图 (图 3(d)) 以及 $(1\bar{1}00)$ 晶面 $[11\bar{2}0]$ 和 $[11\bar{2}3]$ 方向的滑移能 (图 3(e)), 其中 $(1\bar{1}00)[11\bar{2}3]$ 滑移系的滑移势垒仅为 $39 \text{ meV}/\text{\AA}^2$. 此外, 利用晶体轨道哈密顿布居 (COHP) 分析揭示了 Mg_3Bi_2 在塑性变形过程中滑移面上连续的动态成键特征 (图 3(g)—(k)). 随着沿滑移面移动, 原子间的相对位置发生改变,

导致轨道上电子的重新分布进而引发化学键断裂与重新键合. 这种动态成键过程不仅有助于保持滑移面的完整, 还能有效抑制滑移面的解理.

多晶 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{0.5}\text{Bi}_{1.498}\text{Te}_{0.002}$ 同样展现出优异的压缩变形能力和热电性能^[19]. 其压缩应变可达 43%, 虽低于 Ag_2S 基材料和 Mg_3Bi_2 基单晶, 但仍显著高于传统热电材料体系. 值得注意的是, 该材料的室温 ZT 达到 0.72, 凸显了其在柔性热电器件应用中的潜力^[20]. 目前, 基于 Mg_3Bi_2 单晶材料的热电器件尚未见报道, 而多晶 Mg_3Bi_2 基材料制备的柔性器件仍面临接触电阻较大的挑战^[19]. 为开发高性能柔性 Mg_3Bi_2 基热电器件, 需要从以下几个方面着手: 首先, 遴选合适的接触层材料, 并且实现其与 Mg_3Bi_2 基材料在低温下的高强度键合; 其次, 优化 Mg_3Bi_2 基材料与金属电极间的异质互连集成工艺, 以实现界面高结合强度和低接触阻抗^[21]; 最后, 鉴于 Mg_3Bi_2 材料存在热稳定性和化学稳定性等问题^[22–24], 为确保器件的长期稳定性, 还需深入研究并解决材料失效机理.

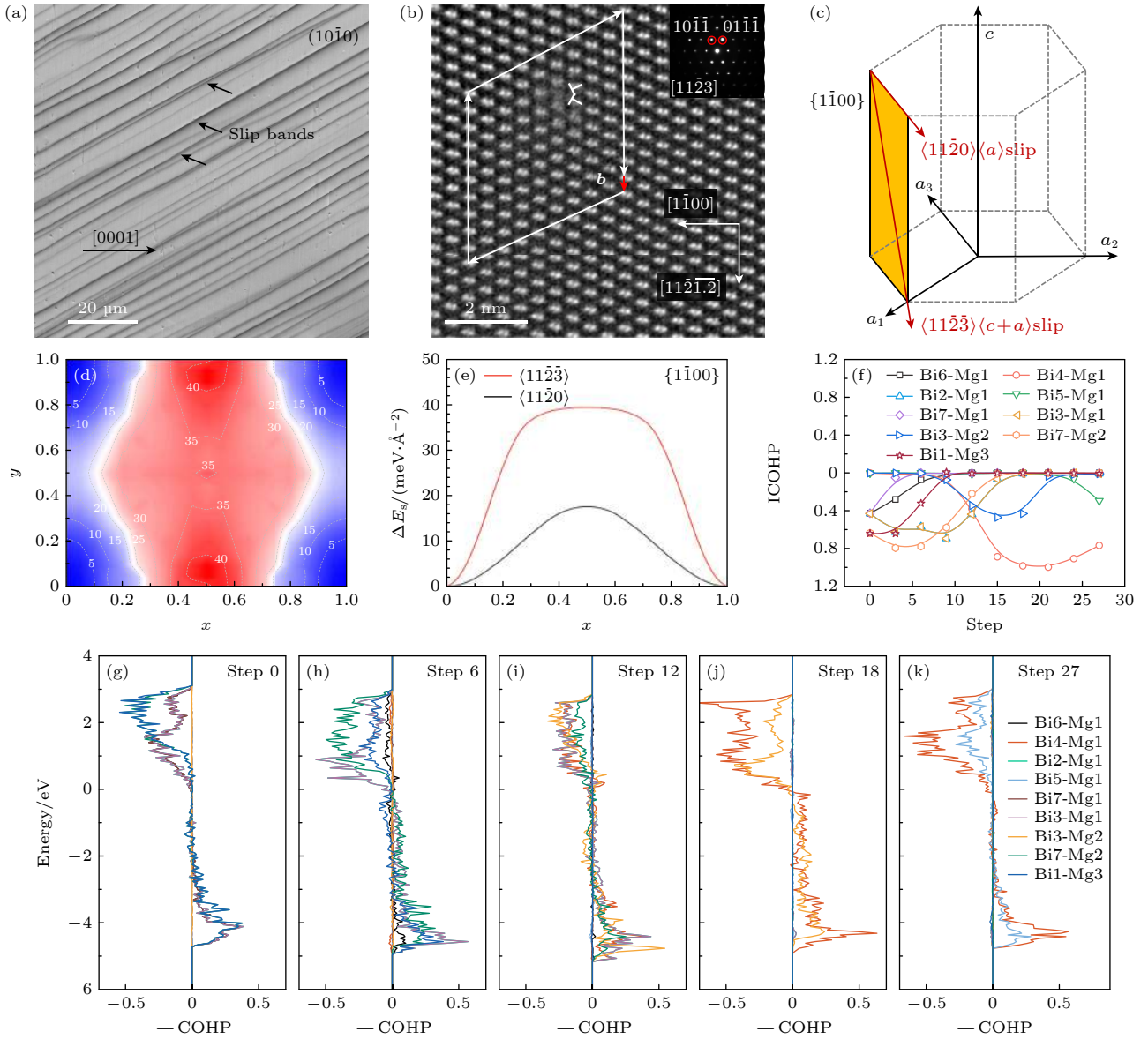


图3 Mg_3Bi_2 单晶微观结构表征与第一性原理计算^[18] 变形后 Mg_3Bi_2 单晶的扫描电子显微表征图 (a) 和透射电子显微表征图 (b); (c) Mg_3Bi_2 单晶中观察到的滑移系; (d) $(1\bar{1}00)$ 面上的滑移势垒等高线图; (e) $(1\bar{1}00)$ 面上沿不同晶向的滑移能; (f) 沿 $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ 方向滑移过程中的积分晶体轨道哈密顿布居; (g)–(k) 不同滑移步数时的晶体轨道哈密顿布居。引用的图片已获相关授权

Fig. 3. Microstructure characterization of deformed Mg_3Bi_2 single crystal and the first-principles calculation^[18]: (a) SEM and (b) TEM images of deformed Mg_3Bi_2 single crystal; (c) the schematic view of the slip systems in Mg_3Bi_2 ; (d) contour plot for the calculated slipping barrier energy of $(1\bar{1}00)$ plane; (e) slipping barrier energy of $(1\bar{1}00)$ plane along different crystallographic directions; (f) ICOHP for steps of slipping along $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ direction; (g)–(k) -COHP for steps of slipping along $\langle 11\bar{2}3 \rangle$ direction. Reproduced with permission from Springer Nature.

4 总结与展望

塑性热电材料研究的迅速发展和多种材料体系的发现为热电转换技术的应用开辟了新方向. 该类材料因其卓越的塑性变形能力而备受关注, 为柔性热电器件的开发提供了可能性. 最新发现的 Mg_3Bi_2 单晶, 凭借其非凡的塑性变形能力和优异

的室温热电性能, 有望进一步推动塑性热电材料的发展. 深入解析现有塑性热电材料的微观变形机制不仅为协同优化材料热电性能与塑性提供了新思路, 还可以促进新型塑性热电材料体系的探索与开发. 这种微观机制的理解涉及材料研究的多个方面, 包括晶体结构、缺陷动力学以及电子结构等. 基于塑性热电材料的新型器件开发还需要优化界

面设计与互连集成工艺, 以实现热电材料与金属电极之间界面的高连接强度与低接触损耗. 这可能包括开发新型界面材料、改进电极沉积技术, 以及优化器件结构设计等创新方法. 此外, 验证塑性材料在各种场景下的稳定性不仅是学术界的重要研究方向, 更是工业界实现技术创新与可持续发展的关键所在. 总体而言, 塑性热电材料的研究不仅推动了材料科学的前沿发展, 还为能源转换技术的应用拓展提供了新的可能性. 这一领域的进展有望在未来的能源利用和器件设计中发挥重要作用.

参考文献

- [1] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** eaak9997
- [2] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [3] Wu Z, Zhang S, Liu Z, Mu E, Hu Z 2022 *Nano Energy* **91** 106692
- [4] Liu Z, Chen G 2020 *Adv. Mater. Technol.* **5** 2000049
- [5] Huang S, Liu Y, Zhao Y, Ren Z, Guo C F 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1805924
- [6] Wei T R, Jin M, Wang Y, Chen H, Gao Z, Zhao K, Qiu P, Shan Z, Jiang J, Li R, Chen L, He J, Shi X 2020 *Science* **369** 542
- [7] Oshima Y, Nakamura A, Matsunaga K 2018 *Science* **360** 772
- [8] Shi X, Chen H, Hao F, Liu R, Wang T, Qiu P, Burkhardt U, Grin Y, Chen L 2018 *Nat. Mater.* **17** 421
- [9] Hu H, Wang Y, Fu C, Zhao X, Zhu T 2022 *The Innovation* **3** 100341
- [10] Wei T R, Qiu P, Zhao K, Shi X, Chen L 2023 *Adv. Mater.* **35** 2110236
- [11] Yang Q, Yang S, Qiu P, Peng L, Wei T R, Zhang Z, Shi X, Chen L 2022 *Science* **377** 854
- [12] Yang S, Gao Z, Qiu P, Liang J, Wei T R, Deng T, Xiao J, Shi X, Chen L 2021 *Adv. Mater.* **33** 2007681
- [13] He S, Li Y, Liu L, Jiang Y, Feng J, Zhu W, Zhang J, Dong Z, Deng Y, Luo J, Zhang W, Chen G 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaz8423
- [14] Li Z, Zhang J, Wang S, Dong Z, Lin C, Luo J 2023 *Scr. Mater.* **228** 115313
- [15] Chen H, Shao C, Huang S, Gao Z, Huang H, Pan Z, Zhao K, Qiu P, Wei T R, Shi X 2024 *Adv. Energy Mater.* **14** 2303473
- [16] Gao Z, Yang Q, Qiu P, Wei T R, Yang S, Xiao J, Chen L, Shi X 2021 *Adv. Energy Mater.* **11** 2100883
- [17] Liang J, Wang T, Qiu P, Yang S, Ming C, Chen H, Song Q, Zhao K, Wei T R, Ren D, Sun Y Y, Shi X, He J, Chen L 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 2983
- [18] Zhao P, Xue W, Zhang Y, Zhi S, Ma X, Qiu J, Zhang T, Ye S, Mu H, Cheng J, Wang X, Hou S, Zhao L, Xie G, Cao F, Liu X, Mao J, Fu Y, Wang Y, Zhang Q 2024 *Nature* **631** 777
- [19] Li A, Wang Y, Li Y, Yang X, Nan P, Liu K, Ge B, Fu C, Zhu T 2024 *Nat. Commun.* **15** 5108
- [20] Zhang Z, Gao Z, Deng T, Song Q, Chen L, Bai S 2024 *J. Mater. Chem. A* **12** 8893
- [21] Liu Z, Gao W, Oshima H, Nagase K, Lee C H, Mori T 2022 *Nat. Commun.* **13** 1120
- [22] Shi X, Zhao T, Zhang X, Sun C, Chen Z, Lin S, Li W, Gu H, Pei Y 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903387
- [23] Li A, Nan P, Wang Y, Gao Z, Zhang S, Han Z, Zhao X, Ge B, Fu C, Zhu T 2022 *Acta Mater.* **239** 118301
- [24] Wu X, Ma X, Yao H, Liang K, Zhao P, Hou S, Yin L, Yang H, Sui J, Lin X, Cao F, Zhang Q, Mao J 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 50216

VIEWS AND PERSPECTIVES

Research progress and prospects of plastic thermoelectric materials

Xu Bo Tian Yong-Jun[†]

(State Key Laboratory of Metastable Materials Science and Technology, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

(Received 14 August 2024; revised manuscript received 3 September 2024)

Abstract

In recent years, significant progress has been made in the research of plastic thermoelectric materials, for example, Ag₂S-based alloys. These materials exhibit excellent room-temperature plasticity due to their low slipping barrier energy and high cleavage energy, with synergistic enhancements in plasticity and thermoelectric properties achievable through alloying and doping strategies. The latest study on Mg₃Bi₂-based single crystals demonstrated superior performance in terms of plastic deformation capability and room-temperature thermoelectric properties. Microstructural characterization and theoretical calculation have revealed the crucial role of dislocation glide in the plastic deformation process of Mg₃Bi₂ single crystals, especially, the low slipping barrier energy observed in multiple slip systems. Importantly, the Te-doped single-crystalline Mg₃Bi₂ shows a power factor of $\sim 55 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ and ZT of ~ 0.65 at room temperature along the ab plane, which exceed those of the existing ductile thermoelectric materials. These findings not only deepen the understanding of microscopic deformation mechanisms in plastic thermoelectric materials but also establish an important foundation for optimizing material properties and developing novel flexible thermoelectric devices. Future applications of these materials in practical devices still face challenges in thermal stability, chemical stability, and interfacial contact. Addressing these issues will promote the application of plastic thermoelectric materials in the field of flexible electronics.

Keywords: plastic thermoelectric materials, flexible thermoelectric devices, Ag₂S, Mg₃Bi₂**PACS:** 62.20.fq, 72.15.Jf, 81.40.Lm, 88.20.rb**DOI:** [10.7498/aps.73.20241129](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241129)**CSTR:** [32037.14.aps.73.20241129](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241129)[†] Corresponding author. E-mail: fhcl@ysu.edu.cn

塑性热电材料研究进展及展望

徐波 田永君

Research progress and prospects of plastic thermoelectric materials

Xu Bo Tian Yong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 206201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241129

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241129>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

表面修饰工程协同优化 Bi_2Te_3 基微型热电器件的界面性能

Interface performance of Bi_2Te_3 -based micro thermoelectric devices optimized synergistically by surface modification engineering

物理学报. 2022, 71(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220549>

纳米 SiO_2 复合对 Mg_3Sb_2 基材料热电性能的影响

Effects of nano- SiO_2 on thermoelectric properties of Mg_3Sb_2 -based materials

物理学报. 2023, 72(11): 117102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230176>

二维层状热电材料研究进展

Recent progress of 2-dimensional layered thermoelectric materials

物理学报. 2023, 72(5): 057301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222095>

二维共价键子结构Zintl相热电材料研究及进展

Research progress of two-dimensional covalent bond substructure Zintl phase thermoelectric materials

物理学报. 2021, 70(20): 207304 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211010>

硒化亚铜薄膜热电性能研究进展

Research progress of Cu_2Se thin film thermoelectric properties

物理学报. 2021, 70(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201677>

石墨烯/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 柔性热电薄膜及其面内散热器件的设计制备与性能评价

Design, fabrication and performance evaluation of graphene/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ flexible thermoelectric films and in-plane heat dissipation devices

物理学报. 2022, 71(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220358>