

# 碲化物核壳结构的构建及其热电应用的研究进展

何 静, 陈 玉, 长俊钢, 梁奇银, 张勤勇, 蔡芳共\*

(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

**摘 要:** 热电材料可以实现热能和电能直接转换, 在余热发电和固态制冷领域表现出极大的应用前景。由于电-声耦合作用, 热电材料的综合性能难以得到进一步提升。理论预测及实验研究均证明合理的异质核壳结构能够实现电-声作用的解耦, 是提升热电材料性能的一种常用策略。本文以碲化物热电材料为例, 综述其核壳结构的构建方法及对 PbTe、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 等材料热电性能的影响, 并对利用核壳结构实现新型热电材料的开发进行了展望。

**关键词:** 碲化物; 核壳结构; 构建方法; 热电性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1673-159X(2024)06-0103-10

doi:10.12198/j.issn.1673-159X.4634

## Construction of Telluride Core-shell Structure and Research Progress in Thermoelectric Applications

HE Jing, CHEN Yu, CHANG Jungang, LIANG Qiyin, ZHANG Qinyong, CAI Fanggong\*

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039 China)

**Abstract:** Thermoelectric materials can realize the direct conversion between heat energy and electric energy and show great application prospects in waste heat power generation and solid state refrigeration. Due to electro-acoustic coupling, the comprehensive properties of thermoelectric materials are difficult to be further improved. The theory predicts that the heterogeneous core-shell structure is expected to decouple the electro-acoustic interaction. Building core-shell structure is a potential universal strategy to improve the performance in thermoelectric materials. Taken telluride thermoelectric materials as an example, this paper focuses on the construction of core-shell structures and the effects of telluride core-shell structures on the thermoelectric properties of PbTe, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and other materials, and it also provides an outlook on the use of core-shell structures for the development of new thermoelectric materials.

**Keywords:** telluride; core-shell structure; construction method; thermoelectric properties

收稿日期: 2023-03-14

基金项目: 大学生创新创业训练计划-国家级创新训练项目(202210623030); 西华大学“西华杯”大学生创新创业项目-登峰计划(xhb2022065); 西华大学“西华杯”大学生创新创业项目(xhb2023061)。

\* 通信作者: 蔡芳共(1985—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为新能源材料及器件。

ORCID: 0000-0002-5791-3287 E-mail: caifanggong@163.com

引用格式: 何静, 陈玉, 长俊钢, 等. 碲化物核壳结构的构建及其热电应用的研究进展[J]. 西华大学学报(自然科学版), 2024, 43(6): 103-112.

HE Jing, CHEN Yu, CHANG Jungang, et al. Construction of Telluride Core-shell Structure and Research Progress in Thermoelectric Applications[J]. Journal of Xihua University(Natural Science Edition), 2024, 43(6): 103-112.

随着工业的不断发展,环境不断恶化,全球能源需求不断增加,导致了能源危机和全球气候变化。同时,能将废热资源转化为电能的热电装置被认为是解决能源危机和全球气候变化的潜在方法之一<sup>[1-2]</sup>。热电器件由 p 型和 n 型热电材料通过串联方式构成,器件的热电转换效率主要取决于冷热两端的温度和热电材料的性能。通常采用无量纲优值  $ZT$  ( $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ ) 来综合评价热电材料的性能,其中  $S$  是塞贝克系数,  $\sigma$  是电导率,  $T$  是绝对温度,  $\kappa$  是热导率<sup>[3]</sup>。性能良好的热电材料应同时具有较高的塞贝克系数  $S$ , 较大的电导率  $\sigma$  和较低的热导率  $\kappa$ 。其中,热导率  $\kappa$  通常由电子热导率  $\kappa_e$  和晶格热导率  $\kappa_L$  两部分构成<sup>[4]</sup>。然而,材料的电导率  $\sigma$ 、塞贝克系数  $S$  和电子热导率  $\kappa_e$  之间存在强烈的耦合关系,无法实现单一参数的调控。由式 (1)—(3) 所示,随着载流子浓度  $n$  的增加,材料的电导率增大,塞贝克系数下降,而电子热导率增大<sup>[5]</sup>。因此,提升热电材料  $ZT$  值及其转换效率的核心问题在于如何实现  $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$  三者的解耦或部分解耦<sup>[6]</sup>。

$$\sigma = nq\mu \quad (1)$$

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3qh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (2)$$

$$\kappa_e = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{q} \right)^2 \sigma \quad (3)$$

式中:  $n$ 、 $\mu$  是载流子的浓度和迁移率;  $q$ 、 $k_B$ 、 $h$ 、 $m^*$  分别为载流子电荷、玻尔兹曼常数、普朗克常数和有效质量。

理论预测及实验研究均证明合理的异质结构能够实现电-声作用的解耦<sup>[7]</sup>,在热电材料领域得到广泛关注。核壳结构是一种特殊的异质结构,它由一层或多层其他材料的外壳均匀包裹着内核材料组成<sup>[8]</sup>。

当前有大量文章专注于特定材料体系的热电性能提升策略,而未见有专门阐述异质结构或核壳结构等的制备及其对材料电-声作用影响的文章。基于此,本文以  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[9]</sup>、 $\text{PbTe}$ <sup>[10]</sup> 等公认在低温和中高温区间最具应用价值的热电材料为对象,重点综述了核壳结构的构建策略及其对典型碲化物材料热电性能的影响。

## 1 核壳结构与热电性能分析

核壳结构材料由内核材料和外壳材料通过一

定方式结合而成。根据内核材料的形态,常见有零维颗粒状和一维线/棒状两种形态,如图 1 所示。

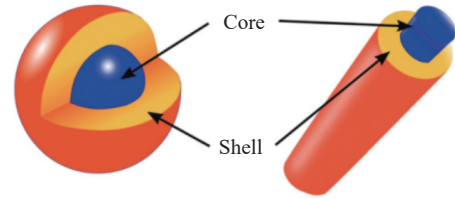


图 1 核壳粒子和核壳纳米线/纳米棒的示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 1 Schematic representation of core-shell particles and core-shell nanowires/nanorods<sup>[7]</sup>

核壳结构材料作为新型热电工程材料主要存在以下 3 种不同构建方式:核壳结构作为构建块;核壳结构嵌入基体半导体中;在晶界处形成第二相嵌入基体中,形成核壳异质结构,如图 2 所示。

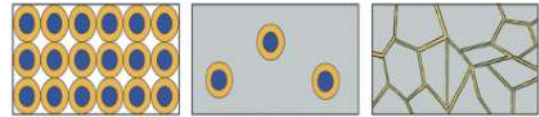


图 2 利用热电材料的核壳结构构建工程材料的方法<sup>[7]</sup>

Fig. 2 Construction of engineered materials using core-shell structures of thermoelectric materials<sup>[7]</sup>

从能带角度出发,根据内核材料和外壳材料的能带结构关系(如图 3 所示)大致可分为 I 型、II 型和准 II 型<sup>[11-12]</sup>。在 Type-I 中,壳层材料带隙大于核层材料带隙,壳层导带更低,而价带更高,电子波函数分布在核层导带位置。在 Type-II 中,壳层导带更高,价带也高于核层材料,电子波函数分布在壳层导带位置。Quasi-II 为 Type-II 其他可能的带隙排列,称为准 II 型结构,壳层材料带隙同样大于核层材料带隙,但壳层导带相对于 I 型来说仅仅略低于核层,此时电子波函数分布得到拓宽,这种情况通常发生在 Type-II 结构中的能带偏移较小时。

适当地设计核心和外壳材料成分可以调整带隙排列和限制电位,从而改变核壳纳米结构的电学、光学等性质<sup>[13]</sup>。不同性质的核壳结构材料可广泛应用于热电领域、电催化领域<sup>[14]</sup>、光学领域<sup>[15]</sup>和磁学领域等<sup>[16]</sup>。

热电材料的核壳研究主要集中于降低导热系数和提高塞贝克系数。塞贝克系数( $S$ )可以用以下公式表达:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3q} \left( \frac{d[\ln\sigma(E)]}{dE} \right)_{E=E_f} \quad (4)$$

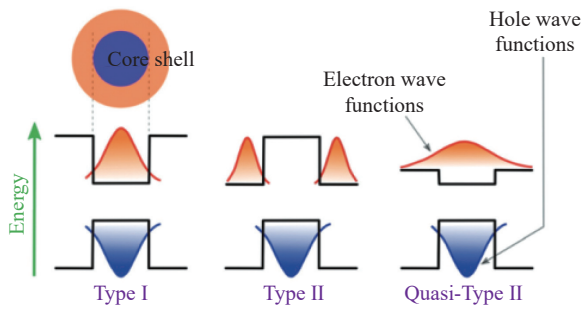


图 3 不同类型核壳结构中能带图和载流子定位示意图<sup>[7]</sup>

Fig. 3 Schematic representation of energy band diagrams and carrier localisation in different types of core-shell structures<sup>[7]</sup>

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3q} \left( \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (5)$$

式中:  $E$  和  $E_F$  分别是电子能量和费米能量;  $n(E)$  和  $\mu(E)$  分别是与能量相关的载流子密度和迁移率<sup>[17]</sup>。塞贝克系数可以通过以下两种机制增强: 1) 增加费米能级附近的态密度 (DOS) 水平; 2) 使用能量过滤效应增加  $\mu(E)$  的能量依赖性<sup>[18-19]</sup>。

在热电研究中, 大多数用于热电的材料都是简并半导体, 因此这些化合物中的费米能级 ( $E_F$ ) 接近甚至位于能带内, 这导致出现费米能级两侧的载流子对总热电势都有贡献的不利现象。其中, 热电势是测量相对于  $E_F$  的载流子的平均能量。来自  $E_F$  一侧的载流子单个热电势可以部分抵消来自  $E_F$  另一侧的载流子热电势, 此时如果来自  $E_F$  一侧的载流子被固定, 简并半导体的总热电势会更大。当在  $E_F$  上方引入低势垒时, 只有更高能量的载流子才能促进电传输, 并且每个电荷载流子的平均能量增加<sup>[10]</sup>。

在设计热电材料时, 可以仔细选择外壳材料作为少数载流子阻挡区域。这种结构从本质上降低了少数载流子的迁移率, 并减轻了少数载流子对塞贝克系数的影响, 特别是在窄带隙热电材料中, 少数载流子的影响对其热电性能是有害的。例如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  作为核层材料, 将宽带隙材料如硫化铋等作为壳层材料, 即形成准 II 型结构, 可以成功进行能量过滤, 有效地阻止低能载流子通过材料参与导电, 使更高能量的电子可以穿过这些能量屏障。由于高能载流子不过是能量转移的物质, 塞贝克系数将逐渐增大<sup>[19]</sup>。

具有混合载流子材料的净塞贝克系数  $S$  可表示为

$$S = \frac{S_p \mu_p p + S_n \mu_n n}{\mu_p p + \mu_n n} \quad (6)$$

式中,  $S_p$ 、 $S_n$ 、 $\mu_p$ 、 $\mu_n$ 、 $p$  和  $n$  分别是正塞贝克系数、负塞贝克系数、空穴迁移率、电子迁移率、空穴密度和电子密度。此时形成窄带隙的核壳结构可以通过引入阻挡少数载流子的适当势垒, 避免由于少数载流子导致的净塞贝克系数劣化, 而其他类型的载流子受到的影响较小。因此, 通过在核壳结构的帮助下引入异质结, 可以在核壳界面处形成合适的带边排列, 优先阻挡少数载流子, 从而可以保持较高的塞贝克系数。此外, 核壳型材料中界面的存在可以充当热障并作为长波长声子的散射体, 导致热导率降低, 塞贝克系数增加。这种多相的存在具有独特的载流子传输行为, 即可以在界面处解耦电子和声子传输。这种行为有助于减少材料导热性, 而材料的导电性没有太大损失。

综上, 核壳结构的存在加剧了声子的散射, 抑制了晶格热导率, 但却没有对电子传输产生负面影响, 实现了电-声作用的解耦, 从而进一步优化了材料的热电性能<sup>[20-21]</sup>。

## 2 核壳结构材料的制备方法

核壳结构在各领域都显示其独特优势, 大量学者展开了一系列核壳结构材料的制备研究。例如常压液相反应、水热(溶剂热)反应、外延生长、溶胶-凝胶法、连续离子层吸附反应 (SILAR) 法、微乳液法、熔融法、电化学沉积法等。下面主要介绍在碲化物中广泛使用的常压液相反应、水热(溶剂热)反应、外延生长 3 种常规制备方法。

### 2.1 常压液相反应法

常压液相反应法是在一个标准大气压下进行的常规液相化学反应。常压液相反应作为一种常规制备方法应用于多种材料的制备, 如通过回流硫化合成  $\text{ZnS@InS}$ <sup>[22]</sup> 应用于光学领域, 制备  $\text{Au-CuSe}$ <sup>[23]</sup> 核壳纳米粒子研究其热电性能等, 同时也可应用于碲化物核壳结构材料的制备中。例如 Purkayastha 等<sup>[24]</sup> 利用常压的溶液反应, 通过使用生物表面活性剂来合成具有可控尺寸的支链和非支链结

构的核/壳  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{S}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}/\text{Bi}_2\text{S}_3$  纳米棒。Hong 等<sup>[25]</sup> 利用微波辅助加热合成核壳异质结构  $\text{Te}/\text{Bi}$  和  $\text{Te}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 。Zhang 等<sup>[26]</sup> 利用聚多巴胺 (PDA) 均匀地包覆在  $\text{PbTe}$  纳米粒子的表面形成  $\text{PbTe}@PDA$ , 然后在  $\text{H}_2$  中退火进一步转变为  $\text{PbTe}@C$ , 构建出  $\text{PbTe}@C$  核壳结构, 最后将其掺入  $\text{Sn}_{1-y}\text{Sb}_y\text{Te}$  基体中使 ZT 性能得到显著提升。

图 4(a) 显示微米尺寸区域和纳米尺寸区域的 TEM 图像。在图 4(b) 中可以明显观察到一些尺寸约为 100 nm 的  $\text{PbTe}@C$  纳米颗粒, 表明  $\text{PbTe}$  纳米颗粒仍然保持其原始的立方形态, 并且由于碳层的涂敷, 纳米颗粒在 SPS 工艺后无明显长大。同时, 由于声子的强烈散射, 可以清楚地观察到几十到几百纳米的孔隙。图 4(c) 显示了  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ -碳壳- $\text{PbTe}$  结构的中倍 TEM 图像。图中可以清楚地看到  $\text{PbTe}$  颗粒的外层被碳壳的无定形层覆盖, 证明了  $\text{PbTe}@C$  核壳结构的存在。

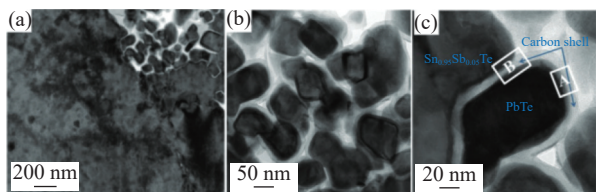


图 4 (a)  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ -5% $\text{PbTe}@C$  块体的低倍 TEM 图像; (b-c)  $\text{PbTe}@C$  纳米粒子的中倍放大 TEM 图像

Fig. 4 (a) Low magnification TEM image of  $\text{Sn}_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{Te}$ -5%  $\text{PbTe}@C$  bulk; (b-c) Medium magnification TEM image of  $\text{PbTe}@C$  nanoparticles

## 2.2 水热(溶剂热)合成

水热(溶剂热)反应法是指在特制的密闭反应容器(高压釜)中, 使水溶液(有机溶剂)近临界温度而产生高压, 加速离子及水解反应的高效反应方法。

Jin 等<sup>[27]</sup> 利用醋酸铅、硫化碳、氢氧化钠、水合肼、碲粉两步水热反应法先合成  $\text{PbS}$  基体, 再进行水热合成核壳结构  $\text{PbS-PbTe}$ 。作者提出了如图 5 所示的  $\text{PbS-PbTe}$  核壳结构形成机制。在初始阶段, 元素  $\text{Te}$  还原为高反应性的  $\text{Te}^{2-}$  离子, 随着  $\text{Te}^{2-}$  离子浓度的增加,  $\text{PbS}$  纳米棒被  $\text{Te}^{2-}$  离子包围。由于两种材料的溶解能力不同,  $\text{S}^{2-}$  离子和  $\text{Te}^{2-}$  离子之间产生阴离子交换, 因此形成了  $\text{PbS-PbTe}$  核壳结构。图 6 为  $\text{PbS-PbTe}$  的 TEM 图像。

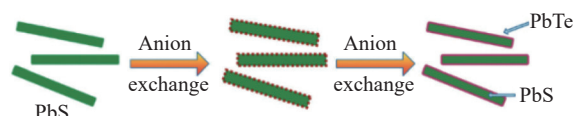


图 5 合成核壳结构  $\text{PbS-PbTe}$  的流程图

Fig. 5 Flow chart for the synthesis of core-shell structured  $\text{PbS-PbTe}$

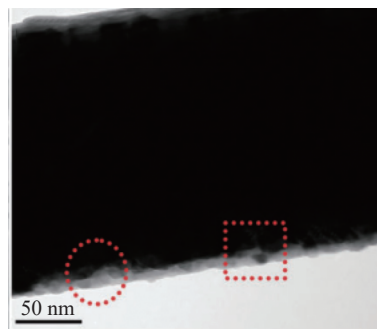


图 6 单一  $\text{PbS-PbTe}$  纳米棒 TEM 图像

Fig. 6 TEM image of a single  $\text{PbS-PbTe}$  nanorod

与传统加热方法相比, 微波加热由于其体积加热速度快、反应速率快、选择性好、反应时间短等优点, 在材料合成领域的应用越来越受到人们的关注。Dong 等<sup>[28]</sup> 采用微波辅助溶剂加热法快速合成  $\text{Sb}$  掺杂  $\text{PbTe}/\text{AgTe}$  核/壳复合纳米立方体, 该方法无需使用络合剂或表面活性剂。

## 2.3 外延生长法

外延生长是指在单晶衬底(基片)上生长一层有一定要求、与衬底晶向相同的单晶层, 犹如原来的晶体向外延伸了一段。晶体外延生长技术在纳米材料合成工艺中发展非常迅速, 其主要可分为气相外延生长、分子束外延生长、液相外延生长、原子层外延等。

Li 等<sup>[29]</sup> 采用原子层外延的方法使用二乙基锌 (DEZ) 作原子层外延 (ALD) 前体,  $150\text{ }^\circ\text{C}$  下在  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  上采用自下而上的晶界策略, 沉积超薄  $\text{ZnO}$ , 将获得的样品在  $60\text{ MPa}$  的单轴压力和  $623\text{ K}$  的真空条件下热压制得  $\text{BTS}/\text{ZnO}$ 。

对于未涂层的  $\text{BTS}$ , 表面清洁光滑(见图 7(a))。经过 20 次 ALD 循环后样品表面呈现出  $2\text{ nm}$  的均匀光滑涂层(见图 7(b)), 这与 ALD 薄膜的非晶特性一致。经过 60 次 ALD 循环后样品的 HRTEM 图像显示  $\text{BTS}$  表面约有  $6\text{ nm}$  的  $\text{ZnO}$  层(见图 7(c))。  $\text{ZnO}$  层的厚度与总循环次数呈良好的线性关系, 这

表明 ZnO 层的厚度可以通过改变总 ALD 循环次数来精确控制。

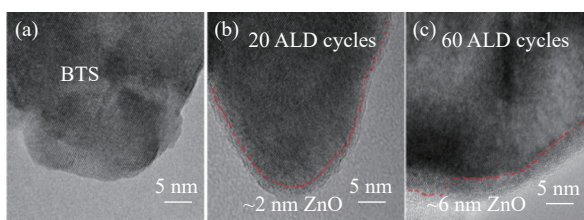


图7 (a) BTS 的 HRTEM 图像; (b) 20 次 ALD 循环后 BTS 的 HRTEM 图像; (c) 60 次 ALD 循环后 BTS 的 HRTEM 图像

Fig. 7 (a) HRTEM image of the BTS; (b) HRTEM image of the BTS after 20 ALD cycles; (c) HRTEM image of the BTS after 60 HRTEM images of BTS after ALD cycles

Min 等<sup>[30]</sup>利用五水合硝酸铋、亚硒酸钠、碲酸钠、醋酸溶液、乙酸溶液连续外延生长,产生  $\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (BS@BT@BS@BT) 多壳纳米板。

BT 在 BS 种子纳米板上外延生长,由于其对 2D 生长的内在偏好,因此主要在侧面生长,只有一小部分涂覆在基面(顶面和底面)上,这种各向异性沉积导致 BS@BT 核/壳纳米板的形成。随后 BS 在 BS@BT 结构的外表面外延生长,从而形成 BS@BT@BS 双壳纳米板,最终产生 BS@BT@BS@BT 多壳纳米板。图 8(b) 显示了使用图 8(a) 所示程序获得纳米板的 TEM 图像。在纳米板的核心区域(红色虚线内)观察到的莫尔图案表明,核心与具有不同晶格距离或不同晶体取向的壳层重叠。

Kim 等<sup>[31]</sup>采用分子束外延的方法将 Bi 核心热退火, Te 壳随后在超高真空下溅射沉积形成 Bi/Te 核/壳(C/S)纳米线。Liang 等<sup>[32]</sup>采用液相外延法通过配体辅助溶液工艺制备了厚度为 22~26 nm 的核壳异质结构  $\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{Sb}_2\text{Te}_3$  六方纳米板。

#### 2.4 其他方法

其他常用的方法包括溶胶-凝胶法、连续离子层吸附反应(SILAR)法、熔融法、电化学沉积法等,在核壳结构材料的制备中也取得了重要进展。如 Wang 等<sup>[33]</sup>利用溶胶-凝胶法成功获得多层的  $\text{RDX}@\text{PDA}@\text{TiO}_2$  核壳结构材料。连续离子层吸附反应(SILAR)即基体材料连续经过阳离子前驱体和阴离子前驱体,利用离子相继吸附在基体材料表面发生反应以形成壳层,其显著优点是通过循环

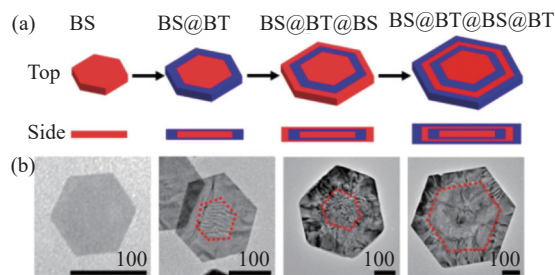


图8 (a) 种子  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BS) 纳米板向核壳、双壳、多壳硫系铋纳米板演化  $\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (BS@BT@BS@BT) 的示意图; (b) 从(a)中概述的组装纳米板获得的典型透射电子显微照片(红色虚线围起的区域显示出莫尔图案)

Fig. 8 (a) Schematic diagram of the evolution of seeded  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BS) nanoplates to core-shell, double-shell and multishell bismuth sulfur-based nanoplates  $\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{Bi}_2\text{Te}_3@\text{Bi}_2\text{Se}_3@\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (BS@BT@BS@BT); (b) typical transmission electron micrograph obtained from the assembled nanoplates outlined in (a) (the area enclosed by the red dashed line shows the Moiré pattern)

次数可以控制壳层厚度。Joo 等<sup>[34]</sup>通过改进 spin-SILAR 方法即通过旋涂  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{S}^{2-}$  的连续吸附和反应,在 ZnO 表面逐层堆积 CdS 薄膜,制备了高度均匀的 ZnO/CdS 核壳结构等。

### 3 碲化物核壳结构对其热电性能的影响

碲化物材料(如 PbTe 和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 包含了许多发电工业应用的重要温度范围,针对其基体研究不胜枚举,其中使用分散的纳米核壳结构来诱导能量过滤效应是优化块状热电材料性能的一种简单有效的机制<sup>[19]</sup>。下面分别以 PbTe、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  作为代表,分析其核壳结构对热电性能的影响。

#### 3.1 PbTe

自从 20 世纪 80 年代以来,人们认为高度无序的 PbTe 合金的 ZT 值比等效单晶高约 10%。PbTe 作为中间温度范围内非常重要的材料,人们对如何通过降低晶格热导率来使现有 PbTe 材料的 ZT 值更好做了大量研究,期望在颗粒边界处的声子散射可以显著降低晶格热导率,同时在很大程度上保持电学性质<sup>[35]</sup>。

图 9 显示 PbTe 基热电材料 ZT 值随温度变化情况。由图可以看出掺杂以及核壳结构过滤低能载流子等手段可以显著增强 PbTe 基体的热电性能。Jood 等<sup>[36]</sup>的 ZT 最大值虽然低于其他研究,但  $\text{PbTe}_{0.996}\text{I}_{0.004}$ -1%MgTe 的平均 ZT 值在热测温

度为 873 K 冷测温度为 303 K 的温度范围内依旧达到了 0.8。

同时, GeTe 合金化显著扩大了 PbTe 的能带间隙<sup>[37-38]</sup>, GeTe 合金引入 PbTe 中也可显著提高 n 型 PbTe 的性能。

图 9 中 ZT 值最高的为 Tan 等<sup>[39]</sup> 研究的 p 型空穴掺杂 PbTe-8%SrTe, 923 K 时展示了 2.5 的高热电优值。

n 型最好的是 Zhang 等<sup>[40]</sup> 制备的 PbTe-4%InSb 材料, 在 773 K 时实现约 1.83 的 ZT 值。这种显著增强的热电性能可归因于将 InSb 掺入 PbTe 基体中, 从而产生可以同时调节电和热传输的多相纳米结构。一方面, 纳米相和基体之间的多相能垒可以通过显著提高塞贝克系数和适度降低载流子迁移率来提高整个温度范围内的功率因数; 另一方面, 在密集相界面处增加的界面散射会产生极低的晶格热导率。图 10 显示不同的 PbTe-x%InSb 复合材料性能随温度的变化情况。

在 Zhang 等<sup>[40]</sup> 的研究中, 出色的塞贝克系数

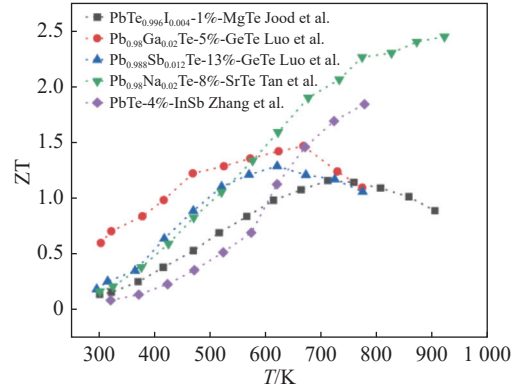


图 9 不同壳层的 PbTe 基热电材料 ZT 值随温度变化关系<sup>[36-40]</sup>  
Fig. 9 Variation of ZT values with temperature for PbTe based thermoelectric materials with different shell layers<sup>[36-40]</sup>

$S$  和适度的电导率  $\sigma$  使得  $x=5$  的样品在 329 K 时实现了最大  $PF=27.4 \mu W cm^{-1} K^{-2}$ 。这归因于引入了多个势垒即多相纳米结构和 PbTe 基质之间界面的能量过滤效应。增强的能量过滤效应可以更有效地阻止低能载流子通过材料参与导电, 引起了绝对  $S$  值的明显增加(见图 10(b)), 从而所有样品在整个温度范围内显示出更高的功率因数(见图 10(c))。

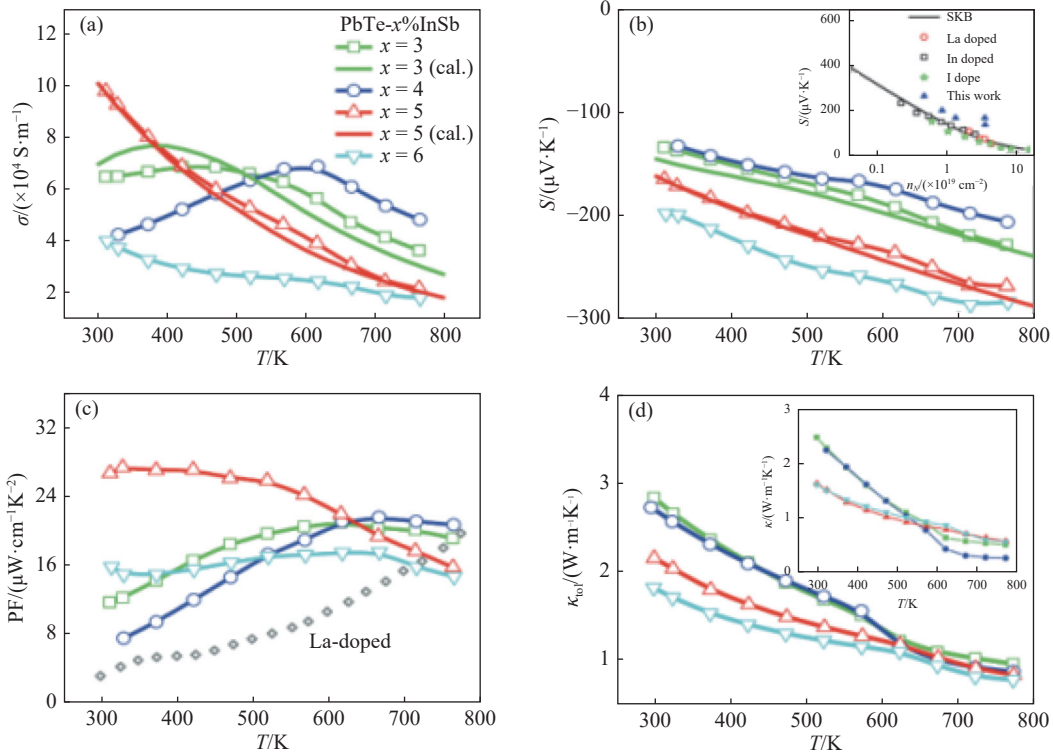


图 10  $x=3, 4, 5, 6$  的 PbTe-x%InSb 复合材料性能随温度的变化情况((a) 电导率, (b) 塞贝克系数, (c) 功率因数, (d) 总热导率; (b) 中插图 of 室温塞贝克系数与载流子浓度的关系, (d) 中插图 of 晶格热导率)

Fig. 10 Properties of PbTe-x%InSb composites with  $x = 3, 4, 5, 6$  as a function of temperature( (a) conductivity , (b) Seebeck coefficient , (c) power factor, (d) total thermal conductivity; inset in (b) shows room temperature Seebeck coefficient versus carrier concentration, inset in (d) shows lattice thermal conductivity)

同时,由于增强的声子散射导致热导率的降低(见图 10(d)),二者综合作用使 ZT 得到了显著提高。

### 3.2 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 块体已成为热电在室温下的主要商业材料,这种热电材料的制备和研究具有基础和实际意义<sup>[41]</sup>。Cheng 等<sup>[42]</sup>通过简单易行的溶剂热法制备了由菱面体结构的 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米片和三角结构的 Te 纳米棒组成的新型 T 形 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Te 异质纳米结构。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 纳米板和 Te 纳米棒之间的界面导致这些异质纳米结构的导热率低,因此获得了有希望的 ZT 值(320 K 时为 0.73±0.04)。这项研究为设计用于发电的高效热电器件的异质纳米结构提供了一种新的方法。结合二者,Dai 等<sup>[43]</sup>为了提高 n 型 Bi-Te 热电材料的热电性能和力学性能,采用化学镀和氢还原制备 Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>/Cu 核壳粉末。

Zhu 等<sup>[44]</sup>研究了 n 型 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te 化合物的热电性能,显示随着 Sb 含量的增加,Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te 的塞贝克系数显著增加,电子热导率逐渐降低,从而提高了热电优值。此外,电和热传输特性的同时优化

导致品质因数的峰值温度随着 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te 中 Sb 含量的增加而向较低温度移动,从而使 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te 成为近室温碲化铋的潜在热电应用替代品。

Dai 等<sup>[45]</sup>研究了 Cu 含量化学镀对 p 型 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 合金热电和力学性能的影响。Kim 等<sup>[46]</sup>通过 ALD 在 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> 粉末上形成了极薄的 ZnO 层,即使在高温烧结后,由于 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>-ZnO 核壳结构的形成,也产生了许多异质界面。将 ALD 生长的 ZnO 结合到 Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> 基体中可阻止声子传播,并通过在异质晶界处掺杂杂质提供电子载流子密度的可调性,达到了 ZT=1.50±0.15 (在 329~360 K 下)的高热电性能。图 11 显示不同 ZnO 壳层厚度的 BST 材料性能随温度的变化情况。

通过 ALD 将 ZnO 引入 BST 基体中,形成了被超薄 ZnO 层包围的细小 BST 晶粒,从而产生了许多异质结构,以促进异质界面处的声子散射,显著降低了  $\kappa_L$ (见图 11(e))。这表明通过 ALD 技术设计 BST/ZnO 核壳结构是降低  $\kappa_L$  的有效策略。

图 11(f)显示在对应于 329~490 K 的整个温度

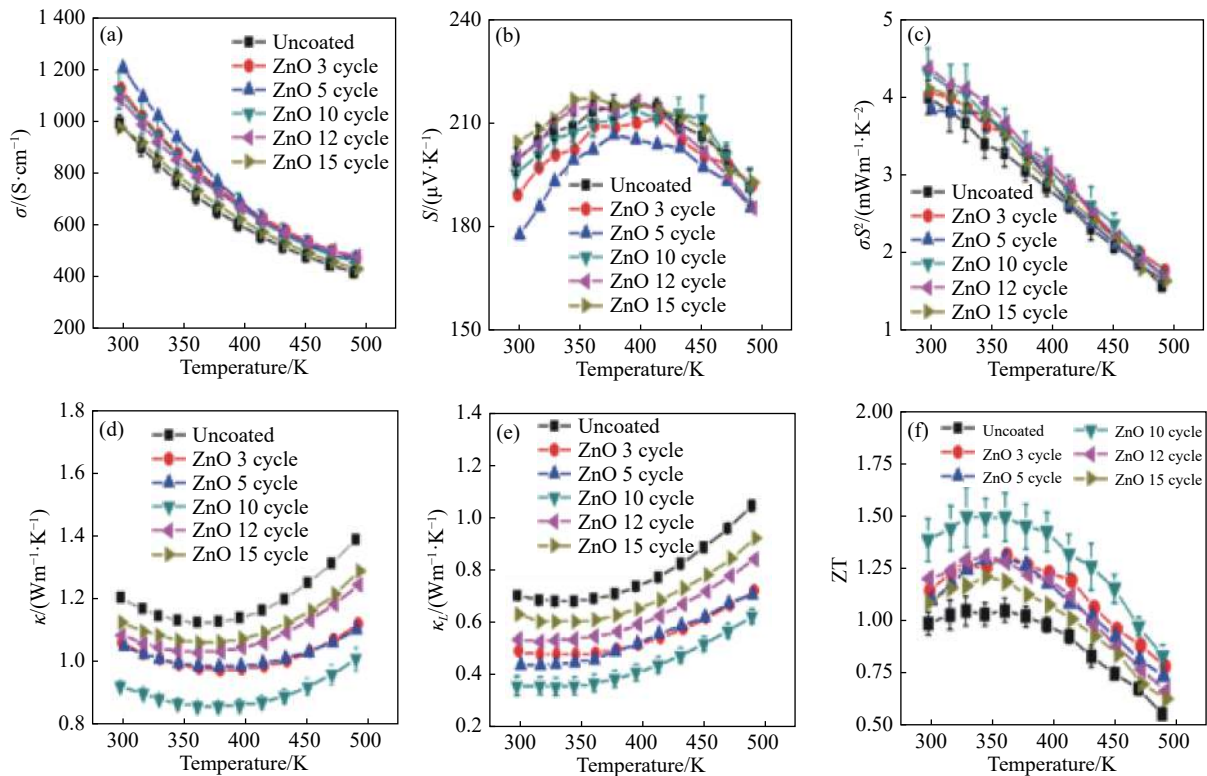


图 11 不同 ZnO 壳层厚度的 BST 材料的电导率 (a)、塞贝克系数 (b)、功率因数 (c)、热导率 (d)、晶格热导率 (e)、ZT 值 (f) 随温度的变化情况

Fig. 11 Variation of electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b), power factor (c), thermal conductivity (d), lattice thermal conductivity (e), ZT values (f) with temperature for BST materials with different ZnO shell layer thicknesses

范围内,通过 ZnO ALD 的 10 次循环, ZT 值增加约 45%(10 次循环 ZnO 涂层 BST 的  $ZT_{avg}=1.32$ , 未涂层 BST 的  $ZT_{avg}=0.91$ )。这种在更宽温度范围内的改进有利于低温区域的能量收集应用。与其他 p 型纳米结构  $Bi_2Te_3$  相关材料相比,这种类型的性能非常有前景和竞争力。该研究所提方法改进的性能甚至适用于广泛的  $Bi_2Te_3$  基材料成分范围。

#### 4 前景与展望

本文阐述了电导率、塞贝克系数等参数的耦合作用使热电优值的提升陷入瓶颈,分析了核壳结构材料可控制其有效带隙,从而改变其电子和光学性质,综述了材料核壳结构的制备方法,以及对碲化物材料热电性能的影响。

热电制冷技术具有控温精准、尺寸灵活、结构多样和局部冷却等众多优势,在精确制导、传感器和 5G 模块等关键领域具有比传统的机械压缩式制冷技术更强的竞争优势。目前,碲化铋( $Bi_2Te_3$ )基热电材料仍为唯一可应用的热电制冷材料,如何提升其热电性能以应用于低温热电偶操作迫在眉睫,但碲化铋及其热电器件存在制冷性能不足、运行功耗过高等问题;因此,探索和开发新型热电制冷材料及器件至关重要。由于核壳结构的存在加剧了声子的散射,抑制晶格热导率,但对电子输运未产生负面影响,可实现电-声作用的解耦,显著提升热电优值;因此,在开发新型热电材料和高效制冷器件时,可探索寻求针对多种碲化物 ( $PbTe$ 、 $Bi_2Te_3$ 、 $GeTe$  等)乃至更多其他基体化合物材料(如  $SnSe$ 、 $PbSe$  等)均可形成核壳结构的普适性策略,以筛选具有优异应用潜力的核壳结构材料。

#### 参 考 文 献

- [1] BISWAS S, SINGH S, SINGH S, et al. Selective enhancement in phonon scattering leads to a high thermoelectric figure-of-merit in graphene oxide-encapsulated ZnO nanocomposites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(20): 23771 – 23786.
- [2] HE P L, WU Y. Constructing of highly porous thermoelectric structures with improved thermoelectric performance[J]. *Nano Research*, 2021, 14(10): 3608 – 3615.
- [3] CHEN X, CAI F G, DONG R, et al. Enhanced thermoelectric properties of n-type  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  for power generation[J]. *Journal of Materials Science:Materials in Electronics*, 2020, 31(6): 4924 – 4930.
- [4] WU C W, WU Y R. Thermoelectric characteristic of the rough InN/GaN core-shell nanowires[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(10): 103707.
- [5] CHEN X, CAI F G, LIU C R, et al. Enhanced thermoelectric performance of  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}/Bi_2S_3$  synthesized by anion exchange method[J]. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 2020, 14(4): 1900679.
- [6] MARKUSSEN T. Surface disordered Ge –Si core –shell nanowires as efficient thermoelectric materials[J]. *Nano Letters*, 2012, 12(9): 4698 – 4704.
- [7] LI S K, LIU X R, LIU Y D, et al. Optimized hetero-interfaces by tuning 2D  $SnS_2$  thickness in  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}/SnS_2$  nanocomposites to enhance thermoelectric performance[J]. *Nano Energy*, 2017, 39: 297 – 305.
- [8] MULLA R, DUNNILL C W. Core –shell nanostructures for better thermoelectrics[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(1): 125 – 141.
- [9] PARK D, PARK S, JEONG K, et al. Thermal and Electrical Conduction of Single-crystal  $Bi_2Te_3$  Nanostructures grown using a one step process[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1 – 9.
- [10] SCHEELE M, OESCHLER N, VEREMCHUK I, et al. Thermoelectric properties of lead chalcogenide core –shell nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 8541 – 8551.
- [11] JANG Y, SHAPIRO A, ISAROV M, et al. Interface control of electronic and optical properties in IV-VI and II-VI core/shell colloidal quantum dots: A review [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(6): 1002 – 1024.
- [12] MASTRIA R, RIZZO A. Mastering heterostructured colloidal nanocrystal properties for light-emitting diodes and solar cells[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(27): 6430 – 6446.
- [13] SELOPAL G S, ZHAO H G, WANG Z M, et al. Core/shell quantum dots solar cells[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(13): 1908762.
- [14] ZHANG Y F, YE K, GU Q Q, et al. Optimized oxygen reduction activity by tuning shell component in Pd@Pt-based core-shell electrocatalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 604: 301 – 309.
- [15] ZHANG T, ZHAO H G, RIABININA D, et al.



Concentration-dependent photoinduced photoluminescence enhancement in colloidal PbS quantum dot solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(22): 10153 – 10159.

[16] MEJÍA-BURGOS D, BERRÍOS S A, MAZO-ZU-LUAGA J, et al. Structural stability, shape memory and mechanical properties of Fe/Ni core/shell nanorods[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 877: 160206.

[17] WU L H, LI X, WANG S Y, et al. Resonant level-induced high thermoelectric response in indium-doped GeTe[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(1): e343.

[18] LI H Z, LI R P, LIU J H, et al. Convergence of valence bands for high thermoelectric performance for p-type InN[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2015, 479: 1-5.

[19] MA Z, WANG C, LEI J D, et al. Core-shell nanostructures introduce multiple potential barriers to enhance energy filtering for the improvement of the thermoelectric properties of SnTe[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(3): 1904 – 1911.

[20] MIN Y, ROH J W, YANG H, et al. Surfactant-free scalable synthesis of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanoflakes and enhanced thermoelectric properties of their nanocomposites[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(10): 1425 – 1429.

[21] LUO Y B, JIANG Q H, YANG J Y, et al. Simultaneous regulation of electrical and thermal transport properties in CuInTe<sub>2</sub> by directly incorporating excess ZnX (X=S, Se)[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 80 – 87.

[22] LIU X, ZHANG T T, LI Y D, et al. Construction of core-shell ZnS@In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> rhombic dodecahedron Z-scheme heterojunction structure: Enhanced photocatalytic activity and mechanism insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130138.

[23] JIN Y S, HWANG J, HAN M K, et al. Size-controlled Au–Cu<sub>2</sub>Se core–shell nanoparticles and their thermoelectric properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(32): 36589 – 36599.

[24] PURKAYASTHA A, YAN Q Y, RAGHUVVEER M S, et al. Surfactant-directed synthesis of branched bismuth telluride/sulfide core/shell nanorods[J]. *Advanced Materials*, 2008, 20(14): 2679 – 2683.

[25] HONG X J, FAN X A, WU Z Y, et al. Preparation and microstructure control of one-dimension core-shell heterostructure of Te/Bi, Te/Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by microwave assisted chemical synthesis[J]. *Materials Science Forum*, 2013, 743/744: 153 – 160.

[26] ZHANG J W, LI S, ZHU Z Y, et al. Enhancing the thermoelectric properties of SnTe via introducing PbTe@C core–shell nanostructures[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(30): 10515 – 10523.

[27] JIN R C, CHEN G, PEI J, et al. Hydrothermal synthesis and thermoelectric transport property of PbS–PbTe core–shell heterostructures[J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36(12): 2574 – 2579.

[28] DONG G H, ZHU Y J. One-step microwave-solvothermal rapid synthesis of Sb doped PbTe/Ag<sub>2</sub>Te core/shell composite nanocubes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 193/194: 227 – 233.

[29] LI S K, LIU Y D, LIU F S, et al. Effective atomic interface engineering in Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> thermoelectric material by atomic-layer-deposition approach[J]. *Nano Energy*, 2018, 49: 257 – 266.

[30] MIN Y, PARK G, KIM B, et al. Synthesis of multishell nanoplates by consecutive epitaxial growth of Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanoplates and enhanced thermoelectric properties[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(7): 6843 – 6853.

[31] KIM J, KIM G, BAHK J H, et al. Enhanced thermoelectric properties in Bi/Te core/shell heterostructure nanowires through strain and interface engineering[J]. *Nano Energy*, 2017, 32: 520 – 525.

[32] LIANG L X, DENG Y, WANG Y, et al. Epitaxial formation of core–shell heterostructured Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>@Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> hexagonal nanoplates[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2014, 16(1): 2138.

[33] WANG X J, LIU Z T, FU Y, et al. Bio-inspired synthesis of RDX@polydopamine@TiO<sub>2</sub> double layer core–shell energetic composites with reduced impact and electrostatic discharge sensitivities[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 567: 150729.

[34] JOO J, KIM D, YUN D J, et al. The fabrication of highly uniform ZnO/CdS core/shell structures using a spin-coating-based successive ion layer adsorption and reaction method[J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(32): 325604.

[35] TERRY M T, ZHANG B, GOTHARD N, et al. New directions in thermoelectric materials research: Synthesis of nanoscale precursors for “bulk-composite” thermoelectric materials[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 2006, 886(1): 1 – 11.

[36] JOOD P, OHTA M, KUNII M, et al. Enhanced average thermoelectric figure of merit of n-type PbTe<sub>1-x</sub>I<sub>x</sub>-MgTe[J]. *Journal of Materials Chemistry C*,

2015, 3(40): 10401 – 10408.

[37] LUO Z Z, CAI S T, HAO S Q, et al. High figure of merit in Gallium-doped nanostructured n-type  $\text{PbTe-xGeTe}$  with midgap states[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(40): 16169 – 16177.

[38] LUO Z Z, ZHANG X M, HUA X A, et al. High thermoelectric performance in supersaturated solid solutions and nanostructured n-type  $\text{PbTe-GeTe}$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1801617.

[39] TAN G J, SHI F Y, HAO S Q, et al. Non-equilibrium processing leads to record high thermoelectric figure of merit in  $\text{PbTe-SrTe}$ [J]. *Nature Communications*, 2016, 7(1): 1 – 9.

[40] ZHANG J A, WU D, HE D S, et al. Extraordinary thermoelectric performance realized in n-type  $\text{PbTe}$  through multiphase nanostructure engineering[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(39): 1703148.

[41] ZHU H T, LUO J, LIANG J K. Synthesis of highly crystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanotubes and their enhanced thermoelectric properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(32): 12821 – 12826.

[42] CHENG L N, CHEN Z G, YANG L, et al. T-

shaped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Te heteronanojunctions: Epitaxial growth, structural modeling, and thermoelectric properties[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(24): 12458 – 12464.

[43] DAI X T, HUANG Z Y, ZU F Q. Enhanced thermoelectric and mechanical properties of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  bulk alloys by electroless plating with Cu[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2019, 34(4): 840 – 844.

[44] ZHU H, ZHAO J Y, XIAO C. Improved thermoelectric performance in n-type  $\text{BiTe}$  facilitated by defect engineering[J]. *Rare Metals*, 2021, 40(10): 2829 – 2837.

[45] DAI X T, HUANG Z Y, YU Y, et al. Effects of electroless plating with Cu content on thermoelectric and mechanical properties of p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  bulk alloys[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2018, 33(4): 797 – 801.

[46] KIM K C, LIM S S, LEE S H, et al. Precision interface engineering of an atomic layer in bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  alloys for high thermoelectric performance[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 7146 – 7154.

(责任编辑:夏书林)