

特约专栏

## 热电转换器件的研究进展与挑战

魏 平<sup>1,2</sup>, 李龙舟<sup>1</sup>, 朱婉婷<sup>1</sup>, 聂晓蕾<sup>1</sup>, 张健强<sup>1</sup>, 赵文俞<sup>1,2</sup>, 张清杰<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

(2. 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心(佛山仙湖实验室), 广东 佛山 528000)

**摘 要:** 热电转换器件作为能实现电能与热能直接相互转换的功能器件, 在工业废热回收利用、深空深海电源、半导体制冷、双向精确控温等领域具有重要应用。综述了 6 类热电转换器件的拓扑结构设计、连接界面控制、集成制造和热电转换性能提升策略等方面的研究进展, 内容包含基于块体热电材料的低温、中温和高温单级热电转换器件以及低-中温级联热电转换器件, 基于热电磁能源转换材料的热电磁全固态制冷器件, 以及基于人造倾斜结构复合材料的横向热电转换器件。同时, 简要评述了热电转换器件研究目前面临的诸多挑战, 如热电发电应用存在异质界面失稳、热电制冷应用存在材料加工和器件集成困难等。

**关键词:** 热电转换器件; 拓扑结构; 连接界面; 应用技术; 挑战难题

**中图分类号:** TM913 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)12-0965-14

**引用格式:** 魏平, 李龙舟, 朱婉婷, 等. 热电转换器件的研究进展与挑战[J]. 中国材料进展, 2022, 41(12): 965-978.

WEI P, LI L Z, ZHU W T, *et al.* Development and Challenges in Thermoelectric Conversion Devices[J]. Materials China, 2022, 41(12): 965-978.

## Development and Challenges in Thermoelectric Conversion Devices

WEI Ping<sup>1,2</sup>, LI Longzhou<sup>1</sup>, ZHU Wanting<sup>1</sup>, NIE Xiaolei<sup>1</sup>, ZHANG Jianqiang<sup>1</sup>,  
ZHAO Wenyu<sup>1,2</sup>, ZHANG Qingjie<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

(2. Foshan Xianhu Laboratory of the Advanced Energy Science and Technology Guangdong Laboratory, Foshan 528000, China)

**Abstract:** Thermoelectric (TE) conversion devices, as a kind of functional devices that can realize direct inter-conversion between electricity and thermal energy, have important applications in the field of industrial waste-heat recovery, deep-space and deep-sea power supply, semiconducting cooling, and high-precision bi-directional temperature control. This paper comprehensively reviews the recent research progress of six kinds of TE conversion devices in topological structure design, interfacial connection control, integrated manufacturing, and performance optimization strategies. These devices include low-temperature, moderate-temperature, high-temperature single-stage TE conversion devices, and low-to-moderate temperature segmented TE conversion devices based on the bulk TE materials; thermo-electro-magnetic all-solid-state cooling devices based

on the thermo-electro-magnetic materials; transverse TE conversion devices based on artificially tilted multilayer composites. In addition, the paper still briefly comments some of the challenges facing TE conversion devices, which refers to the heterogeneous interfacial instability for power generation applications and the issues in materials processing and device assembling for cooling applications.

**Key words:** thermoelectric conversion device; topologic structure; interfacial connection; application technology; challenging problem

收稿日期: 2022-08-25 修回日期: 2022-10-23

**基金项目:** 科技部重点研发计划项目(2019YFA0704903); 国家自然科学基金资助项目(11834012, 52130203); 先进能源科学与技术广东省实验室佛山分中心仙湖实验室项目(XHT2020-004)

**第一作者:** 魏 平, 男, 1984 年生, 教授, 博士生导师

**通讯作者:** 赵文俞, 男, 1969 年生, 教授, 博士生导师,

Email: wyzhao@whut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202208026

## 1 前言

热电转换器件是一种能够实现电能与热能直接相互转换的功能器件,具有无需运动部件、无需流体介质、制作流程简单、可靠性强、运行噪音低、电子干扰小、易维护等优点<sup>[1,2]</sup>。基于塞贝克(Seebeck)效应的热电发电器件可利用低品质热源、移动热源、分布式热源、核能或体温进行发电,在工业余热回收、汽车尾气废热回收、深海深空电源和微小温差发电等领域有重要应用。基于珀耳帖(Peltier)效应的热电制冷器件具有体积小、质量轻、噪音低等优点,在便携式制冷容器、微型电子芯片散热、生物医学低温冷却等领域有着不可替代的应用。另外,将热电转换器件的主动加热/制冷功能与实时温度监测功能进行系统集成,还可实现双向精确控温<sup>[3-5]</sup>。现已基于此开发出多种高精度温度控制器产品,如双向控温的恒温毯、恒温护理带、恒温床垫等。

发展热电转换应用技术的关键是研发高效热电转换器件。热电转换器件的效率不仅取决于材料的热电转换性能,而且取决于器件的拓扑结构、n型和p型热电材料的匹配度、热电材料与电极之间的连接界面和器件工作环境(如温度、湿度、工作电流、热流密度、压力和振动等)<sup>[5-8]</sup>。因此,在热电转换器件的研发中,一方面,需要运用材料成分、结构和工艺调控手段,最大限度地提升n型和p型两种热电材料的热电性能和匹配度;另一方面,需要通过器件拓扑结构设计、热电臂几何结构优化设计、热电材料和电极材料之间连接界面控制、器件组装与封装集成技术开发等途径,实现器件的电阻、热阻、漏热和成本最小化,以及器件转换效率、功率密度和使用寿命最大化。

随着电子信息、能源利用和低碳经济的发展,可以满足不同应用场景需求的新型结构热电转换器件迎来了蓬勃发展阶段。除传统平板式热电转换器件外,微型热电器件<sup>[9,10]</sup>、可穿戴热电器件<sup>[11-14]</sup>、柔性薄膜热电器件<sup>[14-17]</sup>、可自我修复热电器件<sup>[18]</sup>和多功能热电器件<sup>[19]</sup>等新型器件层出不穷,在诸多方面取得了突出进展,同时代表着热电转换器件未来发展方向。目前,已有众多关于热电转换器件研究的综述文章<sup>[5,20,21]</sup>,在此基础上,本文综述了6类热电转换器件在拓扑结构设计、连接界面控制、集成制造和热电转换性能提升等方面的研究进展,内容包括基于块体热电材料的低温(200℃以下)、中温(200~500℃)和高温(500℃以上)单级热电器件以及低-中温级联器件,基于热电磁能源转换材料的热电磁全固态制冷器件,以及基于人造倾斜结构复合材料的横向热电转换器件。同时,简要评述了热电转换

器件研究目前面临的诸多挑战,如热电发电应用存在异质界面失稳、热电制冷应用存在材料加工和器件集成困难等。

## 2 单级热电转换器件

### 2.1 器件结构和热电转换原理

商业化的单级热电转换器件具有三明治结构(如图1a和1b所示)<sup>[5]</sup>。器件上、下两面为陶瓷片,中间为热电元件,每个热电元件均由n型、p型热电臂和金属电极构成II型结构。器件内所有热电元件通过金属电极连接,热量通过上、下陶瓷片流入和流出,热电元件之间为电串联和热并联结构。为了提高器件异质界面的接触性能,获得更小的接触电阻、接触热阻以及更好的热稳定性,通常在电极与热电材料之间引入一层阻挡层或过渡层。针对不同类型的热电转换器件,如何选择合适的阻挡层是器件制造组装的关键,对器件性能和服役行为产生决定性影响。

在发电工况下,当热电转换器件上、下端存在温度差时,热能由高温端向低温端传输,引起n型和p型热电臂中载流子的定向迁移,由此产生热电势( $V = NS_{np}\Delta T$ ),实现热发电,其中 $N$ 为器件中热电元件个数, $S_{np}$ 为n型和p型热电臂Seebeck系数的绝对值之和( $S_{np} = |S_n| + |S_p|$ ), $\Delta T$ 为器件两端温差。热电转换器件的最大发电效率可表示为:

$$\eta_{\max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_{np}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{np}} + T_C/T_H} \quad (1)$$

式中, $\frac{T_H - T_C}{T_H}$ 为卡诺循环效率, $T_H$ 和 $T_C$ 分别为高温端和低温端温度, $ZT_{np}$ 为n型和p型热电材料组成的II型热电元件的总 $ZT$ 值,取决于2种热电材料的热电性能( $ZT_{np} = \frac{S_{np}^2 T}{(\sqrt{\rho_n \kappa_n} + \sqrt{\rho_p \kappa_p})^2}$ ),其中 $\rho_n$ 、 $\rho_p$ 和 $\kappa_n$ 、 $\kappa_p$ 分别为n型和p型材料的电阻率和热导率。

在制冷工况下,当向热电转换器件通入工作电流时,n型和p型热电材料内部的载流子在电场作用下移动,在Peltier效应作用下,热能由载流子从制冷端带向散热端,从而实现电制冷。热电转换器件的最大制冷系数( $COP_{\max}$ )可表示为:

$$COP_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + ZT_{np}} - T_H/T_C}{\sqrt{1 + ZT_{np}} + 1} \quad (2)$$

可见,热电转换器件的 $COP_{\max}$ 与制冷温差和II型热电元件的 $ZT_{np}$ 密切相关。

根据工作温度范围不同,传统单级热电器件分为3种:

① 低温热电转换器件,以 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基器件和 $\text{Mg}_3(\text{Sb},\text{Bi})_2$ 基

器件为代表; ② 中温热电转换器件, 以  $\text{CoSb}_3$  基器件和半 Heusler 合金器件为代表; ③ 高温热电转换器件, 以  $\text{SiGe}$  合金器件为代表。除了器件工作温度和热电材

料性能以外, 器件内部界面电阻、界面热阻、器件漏热和结构稳定性均是影响热电转换器件效率的重要因素<sup>[22]</sup>。

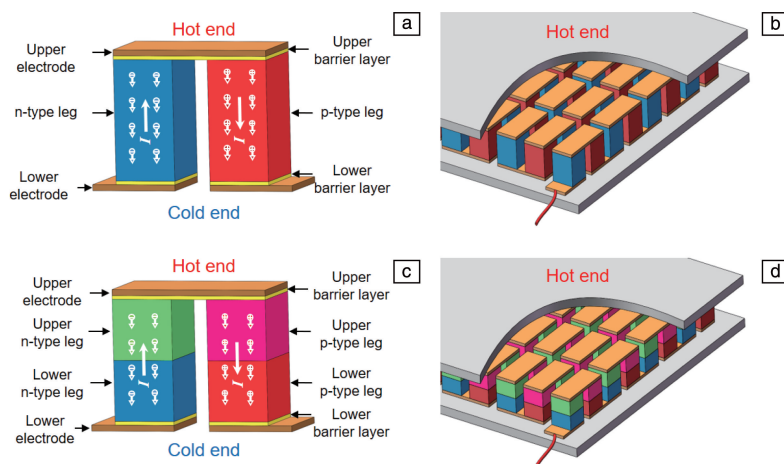


图 1 单级和级联热电转换器件示意图<sup>[5]</sup>: (a) 单级热电转换单元, (b) 单级热电转换器件; (c) 级联热电转换单元, (d) 级联热电转换器件

Fig. 1 Illustration of single-stage and segmented thermoelectric conversion devices<sup>[5]</sup>: (a) single-stage thermoelectric conversion unit, (b) single-stage thermoelectric conversion device; (c) segmented thermoelectric conversion unit, (d) segmented thermoelectric conversion device

## 2.2 低温单级热电转换器件

### 2.2.1 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基热电转换器件

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基平板式热电转换器件是目前唯一实现大规模商业化的器件。近半个世纪以来,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电转换器件一直绝对占领市场主流, 是热电半导体工业的主要器件<sup>[23, 24]</sup>。随着电子通讯技术的发展, 基于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的微型热电器件在 5G 芯片制冷领域具有难以替代的地位,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金已成为目前热电转换器件走向高精端制造的核心材料。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基平板式热电转换器件的制造难点之一是将多个 n 型和 p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金粒子与 2 个覆铜电极陶瓷片紧密焊接, 形成完整的三明治结构。由于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金与 Sn 基焊料之间很难浸润, 易引起焊点脱落, 甚至电路断开。同时, 在长时间工作条件下, 器件中 Sn 基焊料易与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金反应形成  $\text{SnTe}$  合金, 导致界面电阻和热阻增加、机械强度下降, 甚至引起焊锡失效<sup>[25, 26]</sup>。为了解决这个问题, 通常在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金表面预镀 Ni 金属阻挡层。该阻挡层不仅可以增强  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电臂与 Cu 电极之间的结合强度, 而且可以抑制热电臂与焊料之间的化学反应<sup>[27]</sup>。但是, 当器件工作环境温度超过 200 °C 时, Ni 金属阻挡层变得非常不稳定, 易与热电臂反应形成界面反应层 (interfacial reaction layer, IRL)。IRL 不仅对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金的热电性能有害, 而且会导致界面电阻显著增大, 影响器件的发电和制冷性能<sup>[28]</sup>。因此, 发展

高稳定性阻挡层对提升  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电转换器件的使用温度和热稳定性十分重要。

针对  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电转换器件界面易失效的难题, 研究者们开发了多种高稳定性阻挡层, 有效提升了器件的使用温度和热稳定性。李菲<sup>[29]</sup>选用 Al 作为电极材料、Mo 作为阻挡层材料, 采用电弧喷涂工艺在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金表面制备了 Al 电极和 Mo 阻挡层。所制备的热电转换器件在 220 K 的温差下开路电压达到 2.2 V、最大输出功率为 2.9 W; 他们进一步设计了 Al/Cu 电极材料, 其中 Al 起到保护 Cu 层的作用; 较之前的 Al/Mo/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  界面电阻, 制备的热电转换器件 Al/Cu/Mo/ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  界面电阻显著降低, 最大输出功率提高了 50%, 且热稳定性得到显著提升, 在高温端为 260 °C 的工作条件下, 器件使用寿命约为 8 a。

针对传统 Ni 金属阻挡层热稳定差的瓶颈问题, 2022 年, Zhu 等<sup>[30]</sup>采用 Ni 基合金阻挡层显著提升  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基器件的结构和性能稳定性。对比研究了 Ni 基合金与 Ni 金属 2 种阻挡层的差异, 相比电镀 Ni 金属的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基晶片, 电镀 Ni 基合金的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基晶片形成的 IRL 被显著抑制, n 型和 p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基晶片的 IRL 厚度由 800 和 500 nm 分别降为 100 和 50 nm。通过测试自制的 TEC1-12706 型热电转换器件 (图 2a) 的制冷性能, 发现采用 Ni 金属阻挡层的器件内阻为 2.10  $\Omega$ , 最大制冷温差为 63.2 K, 最大制冷功率为 53.3 W; 与之对比, 采用 Ni 基合金阻挡层的热电转换器件内阻低至 2.02  $\Omega$ , 制冷温差超过 64.5 K, 最大



制冷功率达到 55.3 W, 展现出更优异的制冷性能。与 12706 型商用器件相比, 采用 Ni 基合金阻挡层的热电转换器件同样具有更好的制冷效果。发电性能测试结果表明, 在冷端温度为 300 K、热端温度为 364 K 的条件下, Ni 基合金阻挡层器件的最大输出功率为 0.55 W, 较 Ni 金

属阻挡层器件增加了 12.2% (图 2b)。在 473 K 退火 6 d 后, Ni 基合金阻挡层热电器件内阻由 2.02  $\Omega$  增至 2.51  $\Omega$ , 仅增加 24%, 最大制冷量从 55.3 减到 47.8 W, 仅降低 14% (图 2c 和 2d 所示)。相比之下, Ni 金属阻挡层器件的内阻增大了 31%, 最大制冷量降低了 24%。

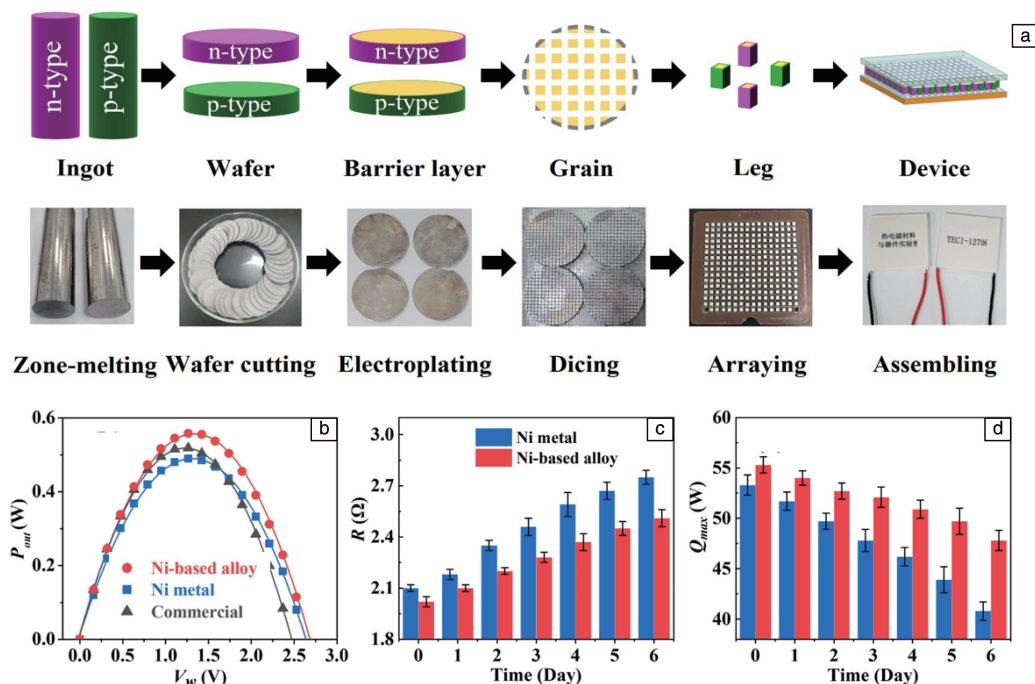


图 2  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电转换器件制造流程和发电与制冷性能<sup>[30]</sup>: (a) 器件制造工艺流程; (b) 器件发电性能比较; (c, d) 器件的内阻和制冷性能在 473 K 退火不同天数后的变化

Fig. 2 Manufacturing processes, power generation and cooling performance of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric conversion devices<sup>[30]</sup>: (a) device manufacturing processes; (b) comparison of device power generation performance; (c, d) changes of device internal resistance and cooling performance after annealing at 473 K for different days

## 2.2.2 $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 基热电转换器件

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料一直是商业热电转换器件的首选, 但存在力学性能和加工性能差的问题, 同时 Te 具有毒性且价格昂贵, 因此寻找成本低且性能优异的环保型热电材料一直备受关注。由  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$  与  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  固溶形成的 n 型  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  合金在室温附近表现出优异的热电性能<sup>[31-33]</sup>, 被认为是 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料的有力替代者。

$\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  基热电转换器件发展非常迅速。Zhu 等<sup>[34]</sup>采用一步热压工艺制造了 n 型  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  基单臂热电元件, 该元件组装器件在 400 K 温差下转换效率达到 10.6%。Liu 等<sup>[35]</sup>报道了采用 n 型  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  和 p 型  $\text{MgAgSb}$  组装的热电器件, 该热电转换器件在热端为 593 K 时转换效率达到 7.3%, 可以与商业化  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基器件媲美, 显示出在低温发电领域的重要应用前景。n 型  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  能弥补  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基器件中 n 型热电臂性

能偏低的缺点。Mao 等<sup>[36]</sup>采用 n 型  $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.498}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.002}$  和 p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  作为热电臂材料, 开发出高性能制冷器件。得益于 n 型  $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.498}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.002}$  高的  $ZT$  值, 器件在热端温度为 350 K 时最大制冷温差达到 91 K, 制冷性能优于商业化  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电器件。

$\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  基热电转换器件主要面临 2 个挑战性难题, 一是由于 Mg 化学性活泼而引起的材料稳定性差的问题; 二是 Ni 金属阻挡层能否适用于  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  基热电转换器件的问题。为此, Yang 等<sup>[37]</sup>从整体器件设计与制造出发 (如图 3 所示), 通过改善  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  合金的合成工艺和引入  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  界面阻挡层, 成功制备出长寿命、高稳定性的  $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$  基平板式热电转换器件。该器件在热端温度为 350 K 时最大制冷温差达到 76 K, 在温差为 5 K 时  $\text{COP}_{\max}$  为 8, 能稳定运行超过 6 个月。该研究为发展下一代高性能低成本的热电转换器件奠定了很好的基础。



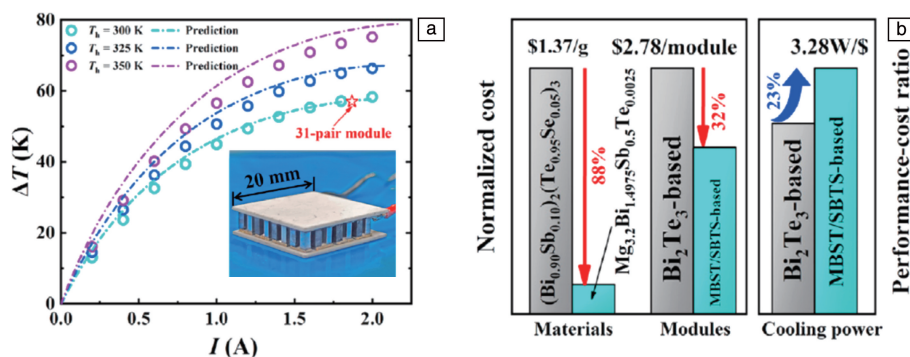


图 3 基于 n 型  $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.4975}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.0025}$  和 p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  制作的热电转换器件<sup>[37]</sup>: (a) 实测的 31 对热电臂器件制冷温差与理论值比较; (b) 不同器件的成本计算

Fig. 3 Thermoelectric conversion devices fabricated by n-type  $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.4975}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.0025}$  and p-type  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ <sup>[37]</sup>: (a) a comparison between measured and simulated cooling temperature difference for a device with 31-pair legs; (b) the performance-cost ratio for the different devices

## 2.3 中温单级热电转换器件

### 2.3.1 $\text{CoSb}_3$ 基热电转换器件

方钴矿 ( $\text{CoSb}_3$ ) 基器件作为最具应用前景的中温区热电转换器件, 在最近 20 年受到了广泛关注。对于工作温度较高的中温热电转换器件, 如何实现电极材料与热电材料的稳定结合是一个更严峻的挑战。早期采用弹簧压触方式将电极与  $\text{CoSb}_3$  基材料机械结合, 但界面电阻和热阻较大<sup>[38, 39]</sup>。之后, 金属 Mo 作为  $\text{CoSb}_3$  基热电转换器件的电极材料而逐渐受到青睐。但是, 由于 Mo 与  $\text{CoSb}_3$  基材料之间热膨胀系数相差较大, 界面处容易产生裂纹, 因此会影响器件的可靠性<sup>[40]</sup>。Zhao 等<sup>[41, 42]</sup> 选用 Cu-Mo 和 Cu-W 合金作为电极, 采用一步烧结法实现了电极与  $\text{CoSb}_3$  基材料互连, 有效缓解了热膨胀系数不匹配的问题。在此基础上, Tang<sup>[43]</sup> 采用 Cu-Ag-Zn 共晶合金钎焊的方法实现了 Cu-Mo 电极与  $\text{CoSb}_3$  基材料互连, 界面结合良好。此外, 通过引入 Ti<sup>[44]</sup>、Ti-Al<sup>[45]</sup> 和 Co-Si 合金<sup>[46]</sup> 等过渡层也可有效降低电极与  $\text{CoSb}_3$  基材料的界面接触电阻。Muto 等<sup>[46]</sup> 使用  $\text{CoSi}_2$  和  $\text{Co}_2\text{Si}$  分别作为 n 型和 p 型  $\text{CoSb}_3$  的过渡层, 其接触电阻可控制在  $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$  左右。

$\text{CoSb}_3$  基器件在工作时存在材料中 Sb 元素升华引起的热电性能恶化问题, 以及 Sb 蒸气在器件内低温部位沉积造成的局部短路和器件失效问题。另外,  $\text{CoSb}_3$  基材料在有氧环境下易由于自身氧化而发生碎裂, 最终导致器件完全失效<sup>[47, 48]</sup>。因此,  $\text{CoSb}_3$  基器件对器件封装技术提出了非常高的要求。同时,  $\text{CoSb}_3$  基器件的界面稳定性问题也比较突出, 主要是因为 Sb 在高温下易与电极材料发生扩散反应, 导致材料性能恶化或电极失效。通过引入阻挡层可有效缓解界面扩散反应, 抑制器件性能恶化<sup>[49-51]</sup>。Zhang 等<sup>[52]</sup> 以  $\text{Mo}_{30}\text{Cu}_{50}$  作为电极、Ag-Cu-Zn 合

金作为焊料, 组装了含有 8 对热电臂的纳米复合  $\text{CoSb}_3$  基发电器件。在温差为 558 K 时, 该器件的最大输出功率达到 4.6 W, 转换效率达到 9.3% (图 4a 和 4b)。

### 2.3.2 半 Heusler 合金热电转换器件

半 Heusler 合金在中温区具有高的功率因子、良好的力学性能和热稳定性, 适用于制作高输出功率和高稳定性热电转换器件。通过引入过渡层可有效降低电极与半 Heusler 合金的界面接触电阻。Joshi 等<sup>[53]</sup> 通过引入 Ti 过渡层, 实现了约  $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$  的极低界面接触电阻, 制备的半 Heusler 合金热电元件功率密度达到  $8.9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 发电效率在 678 K 温差下为 8.9%。Zhu 等<sup>[54]</sup> 采用放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 工艺将添加少量 Ni 的 Ag 过渡层与  $\text{FeNb}_{0.88}\text{Hf}_{0.12}\text{Sb}$  热电材料结合, 经过 192 h 老化后, 界面接触电阻仅为  $0.4 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ , 器件转换效率达到 7.33%。

半 Heusler 合金  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  由于含有廉价金属 Fe 和 Al, 在商业化方面有显著的成本优势。Mikami 等<sup>[55]</sup> 选择 W 掺杂的  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  作为热电材料, 制备了包含 18 对热电臂的热电转换器件, 该器件在 673 K 的热源上获得  $7 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  的高输出功率密度。Roy 等<sup>[56]</sup> 围绕低成本  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  器件开展了界面微观结构、接触电阻和器件性能的全局分析, 开发出在 200 K 温差下功率密度高于  $500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$  的热电转换器件。

基于三维 (3D) 全参数的有限元模拟为优化设计半 Heusler 合金器件提供了重要指导。Yu 等<sup>[57]</sup> 以 p 型  $(\text{Nb}_{0.8}\text{Ta}_{0.2})_{0.8}\text{Ti}_{0.2}\text{FeSb}$  和 n 型  $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  为热电臂材料, 基于全参数 3D 有限元模拟优化设计, 组装了具有 8 对热电臂的半 Heusler 合金热电器件 (图 4c 和 4d)。当热端和冷端温度分别为 997 和 342 K 时, 该器件转换效率达 8.3%, 功率密度达  $2.11 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Silpawilawan

等<sup>[58]</sup>研究了 n 型  $\text{Nb}_{0.75}\text{M}_{0.1}\text{CoSb}$  和 p 型  $\text{FeNb}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{Sb}$  ( $M=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 材料的热电性能、力学性能和高温稳定

性,发现 Ti 掺杂合金具有最好的热稳定性,并采用 3D 有限元法模拟了器件的发电性能。

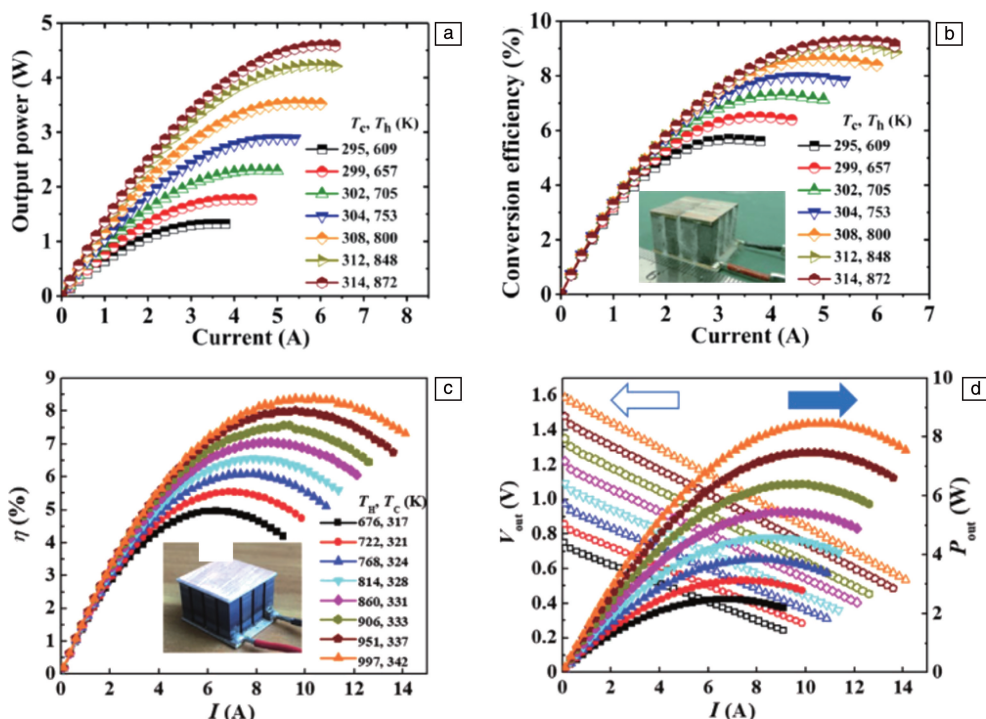


图 4 中温热电转换器件的发电性能: (a, b)  $\text{CoSb}_3$  基器件的输出功率和转换效率随工作电流的变化关系曲线<sup>[52]</sup>; (c, d) 半 Heusler 合金器件的转换效率、开路电压和输出功率随工作电流的变化关系曲线<sup>[57]</sup>

Fig. 4 Power generation performance for moderate-temperature thermoelectric conversion devices: (a, b) variation of output power and conversion efficiency as a function of working current for the  $\text{CoSb}_3$ -based devices<sup>[52]</sup>; (c, d) variation of conversion efficiency and output voltage and power as a function of working current for the half-Heusler alloy devices<sup>[57]</sup>

## 2.4 高温单级热电转换器件

$\text{SiGe}$  合金具有优良的高温热电性能、优异的热稳定性和力学性能,非常适用于工作温度在 1000 °C 左右的高温环境。 $\text{SiGe}$  合金热电转换器件主要用于制造放射性同位素热电发电电源,为深空航天器或探测器提供长时间的稳定电源。与其他热电器件情况类似,寻找导电性好、化学热稳定性好和膨胀系数相近的电极材料和阻挡层材料,是  $\text{SiGe}$  合金热电转换器件制造需要克服的关键难题<sup>[59]</sup>。Lin 等<sup>[60]</sup>尝试用  $\text{Si-MoSi}_2$  作为  $\text{SiGe}$  合金热电转换器件的电极材料,但器件界面接触电阻太高;后续加入  $\text{TiB}_2$  和  $\text{MoSi}_2$  制成  $\text{W/TiB}_2$  和  $\text{W/MoSi}_2$  双层电极,可有效阻止  $\text{W}$  与  $\text{SiGe}$  之间的界面反应<sup>[61]</sup>。Yang 等<sup>[62]</sup>分别采用  $\text{W-Si}_3\text{N}_4$  和  $\text{TiB}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  作为电极和阻挡层,发现体积分数为 80% 的  $\text{TiB}_2$  与 20% 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的配比时器件具有良好的界面热稳定性和较小的接触电阻,在 1000 °C 下退火 120 h,接触电阻仍维持在  $75 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

## 2.5 中-低温级联热电转换器件

理论上,热电转换器件的发电效率取决于工作温度

范围内热电材料的平均  $zT$  值和温差。目前研究表明, $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电转换器件的热电转换效率在 217 K 温差下可达到 8%<sup>[63]</sup>, $\text{CoSb}_3$  基热电转换器件在 558 K 温差下转换效率可达到 9.3%<sup>[52]</sup>,半 Heusler 合金热电转换器件的转换效率在 656 K 温差下可达到 10.7%<sup>[64]</sup>。这些单级热电转换器件的性能已接近理论值,进一步提升其转换效率十分困难。在此情况下,构造级联热电转换器件成为提升器件热电转换效率的重要策略。

级联热电转换器件是将 2 种或多种适用于不同温度段的热电材料结合形成级联结构(图 1c 和 1d),可在更宽温度范围内获得更高的平均  $ZT$ ,从而进一步提高器件的热电转换效率。研究者围绕级联器件进行了大量探索性研究。Hu 等<sup>[65]</sup>制造了  $\text{BiTe/PbTe}$  级联器件,在 590 K 的大温差下该器件转换效率达到 11%。Zhang 等<sup>[66]</sup>选用填充方钴矿作为高温端热电臂、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  作为低温端热电臂,制得的  $\text{BiTe/填充方钴矿}$  级联器件的转换效率达到 12%,是目前器件转换效率的最高纪录。Li 等<sup>[67]</sup>使用一种新的“热到冷”过程组装  $\text{BiTe/半 Heusler}$  合金热电级联

器件, 其最大热电转换效率在 584 K 的温差下达到 12%。针对下一代移动通讯终端散热对热电薄膜制冷器件的需求, Nie 等<sup>[68]</sup>设计了热电薄膜多级制冷器件, 通过有限元方法模拟分析表明, 经过拓扑结构优化的器件可实现 8.2 K 的制冷温差。

### 3 热电磁全固态制冷器件

#### 3.1 全固态制冷原理与器件拓扑结构设计

热电制冷和磁卡制冷是目前具有应用前景的固态制冷技术, 也是有望取代传统蒸汽压缩制冷的绿色环保制冷技术。受到材料性能的限制, 热电制冷和磁卡制冷均存在制冷效率偏低的问题, 始终无法与传统蒸汽压缩制冷抗衡。如果将热电制冷和磁卡制冷结合, 则有望突破单一制冷技术效率偏低的瓶颈, 实现全固态高效制冷<sup>[69-71]</sup>。2021 年, 武汉理工大学研究团队<sup>[72]</sup>提出了发展热电磁耦合全固态制冷技术的思想, 该技术的核心是将热电制冷与磁卡制冷有机结合, 通过创制新的热电磁能源转换材料、设计新的器件结构和制冷循环模式, 产生热电制冷和磁制冷协同效果, 获得制冷性能的大幅度提升。基于这一理念, 该团队根据热电磁能源转换原理

设计了一种  $\Pi$  型结构热电磁全固态制冷器件。该器件的拓扑结构如图 5a 所示, 由一个 n 型和一个 p 型扇形热电磁制冷元件构成, 2 种不同类型的热电磁制冷元件均为热电/磁卡复合材料, 如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基/Gd 或  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基/LaFe-Si 复合材料<sup>[73, 74]</sup>。

热电磁全固态制冷器件的工作原理是控制  $\Pi$  型结构制冷器件在磁场内外往复运动, 以一定的频率完成励磁和退磁过程, 从而实现磁制冷。同时, 在励磁和退磁过程中对制冷器件施加正、反向直流电流, 在 Peltier 效应作用下制冷器件实现热电制冷。针对这一原理, 赵文俞等<sup>[72]</sup>设计了新的循环机制(图 5b), 可分为 4 个阶段, 分别为: ① 1→2 阶段:  $\Pi$  型器件进入磁场, 绝热磁化, 系统熵不变, 温度由  $T_c$  升至  $T_c + \Delta T_{ad}$ ; ② 2→3 阶段:  $\Pi$  型器件在固定磁场下向热端放热, 温度由  $T_c + \Delta T_{ad}$  降至  $T_H$ , 同时向  $\Pi$  型器件施加正向电流, 在 Peltier 效应作用下器件加速放热; ③ 3→4 阶段:  $\Pi$  型器件离开磁场, 绝热去磁, 系统熵不变, 温度由  $T_H$  降至  $T_H - \Delta T_{ad}$ ; ④ 4→1 阶段:  $\Pi$  型器件在零磁场下从冷端吸热, 同时向  $\Pi$  型器件施加反向电流, 在 Peltier 效应作用下器件吸热, 温度由  $T_H - \Delta T_{ad}$  升至  $T_c$ 。

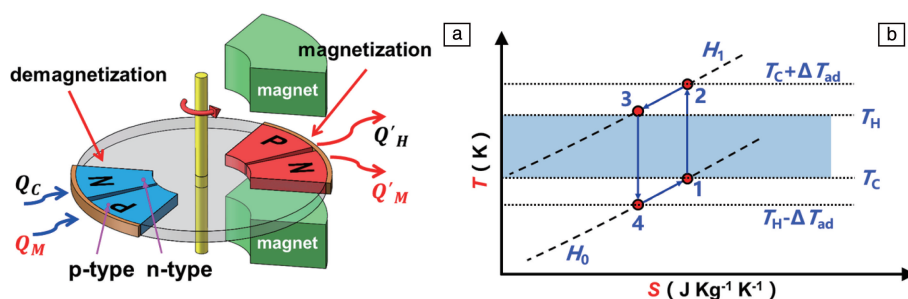


图 5 热电磁全固态制冷器件工作原理<sup>[72]</sup>: (a) 器件拓扑结构示意图, (b) 器件循环制冷时系统熵变与温变关系示意图

Fig. 5 Principle of thermo-electro-magnetic all-solid-state refrigeration device<sup>[72]</sup>: (a) illustration of the topological structure of device; (b) the relation between system entropy change and temperature change during the refrigeration cycles

#### 3.2 器件结构优化设计

由于热电磁全固态制冷器件特殊的工作场景, 首先需要确定其最佳几何结构, 这是获得最大制冷效果的关键。简单的能量平衡模型和一维热传导模型已经不适用于这类异形器件, 需进行全参数模拟仿真。图 6 为  $\Pi$  型结构热电磁全固态制冷器件的几何模型。考虑到实际情况磁卡材料含量少(质量分数  $\leq 10\%$ ), 且呈弥散分布, 制冷元件的制冷性能应以热电材料为主导。因此, 模型只选取 n 型和 p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金作为制冷元件材料, 选择 Cu 作为电极材料, 以最大制冷温差为标准, 优化最佳几何参数(包括扇形角度  $\theta_0$ 、扇形内径  $r_1$ 、扇形臂长  $\Delta r$  和扇形臂间隙  $d$ )。仿真结果显示, 扇形内径较小时, 增大扇形角度有助于冷端温度降低; 扇形内径较大时, 增

大扇形角度有助于冷端温度升高。考虑到加工的便捷性, 需选用较大的扇形角度。当扇形角度为  $45^\circ$  时, 冷端温度随扇形内径先降后增, 得到最佳内径为 40 mm。冷端温度随扇形臂长增大而降低, 随扇形臂间隙增大而升高, 最终获得制冷元件的最优几何尺寸为  $\theta_0 = 45^\circ$ 、 $r_1 = 40$  mm 和  $\Delta r = 10$  mm。在此基础上, 后期需综合考虑热电制冷和磁制冷 2 者的共同作用效果, 实现热电磁制冷元件尺寸的进一步优化。

#### 3.3 器件界面优化设计

由  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金与 Gd 金属组成的复合材料是热电磁全固态制冷器件的首选材料。由于这 2 种材料之间存在界面反应, 形成的 IRL 不仅带来材料热电性能和磁热性能劣化, 而且不利于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金与 Gd 之间的快速



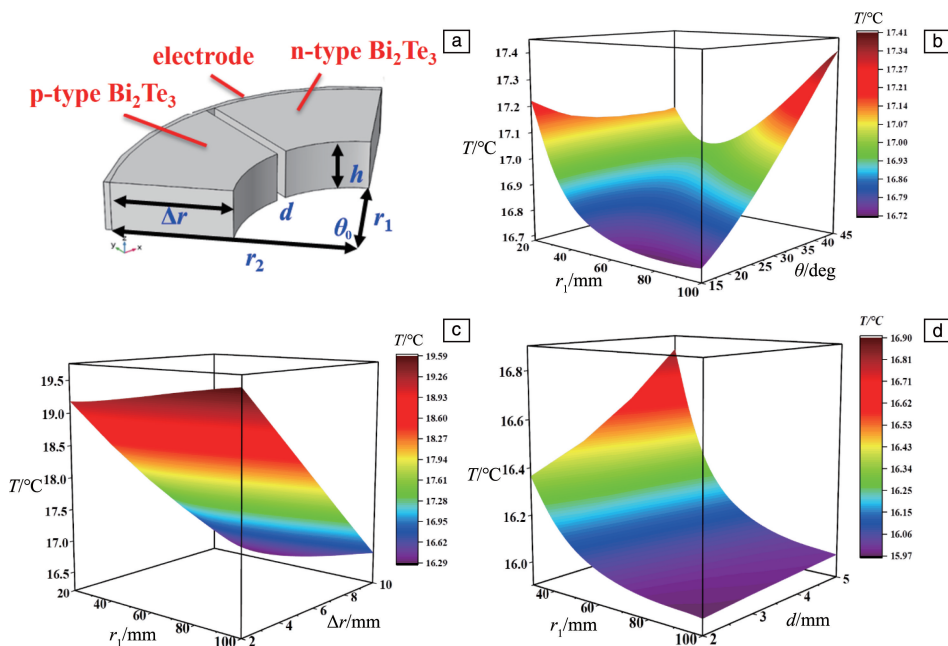


图 6 II 型热电磁全固态制冷元件结构优化: (a) 制冷元件几何模型的构建, (b) 优化扇形角度  $\theta_0$ , (c) 优化扇形臂长  $\Delta r$ , (d) 优化扇形臂间隙  $d$

Fig. 6 Geometric optimization of the II-type thermo-electro-magnetic all-solid-state refrigeration unit: (a) a geometric model built for the refrigeration unit, (b) optimizing sector angle  $\theta_0$ , (c) optimizing sector leg length  $\Delta r$ , (d) optimizing sector leg gap  $d$

热交换。因此, 如何控制复合材料界面结构是制造热电磁全固态制冷器件面临的首要技术难题<sup>[73, 74]</sup>。显微结构分析发现<sup>[73]</sup>,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金/Gd 异质界面由不同 Gd/Te 原子比的 Gd-Te 合金组成, 厚度为 25 ~ 50  $\mu\text{m}$ 。在 623 和 648 K 下烧结的复合材料的 IRL 可分为 2 个区域(I 和 II 区), 在 673, 698 和 723 K 下烧结的复合材料的 IRL 可分为 3 个区域(I、II 和 III 区)。其中区域 I 由 GdTe 和  $\text{GdTe}_2$  组成, 区域 II 由成分不固定的  $\text{GdTe}_x$  化合物组成, 已经确定的 3 个物相分别是  $\text{GdTe}_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{Te}_5$  和  $\text{GdTe}_3$ ; 区域 III 完全由  $\text{GdTe}_3$  组成。因此, 需采取有效措施控制  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  与 Gd 之间的界面反应。采用低温高压 SPS 烧结工艺, 可将  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金/Gd 界面的 IRL 厚度降至 1  $\mu\text{m}$ 。

如何将  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金/Gd 复合材料与 Cu 电极结合亦面临较大挑战。前文提到, Sn 基焊料与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金之间浸润性较差, 且 2 者易发生扩散反应, 需在界面处引入阻挡层。另外, 复合材料中 Gd 极易与酸碱水溶液反应, 因此常规的电镀或化学镀等阻挡层制备方法不再适用。电弧喷涂技术具有喷涂效率高、涂层质量好、喷涂时工件不变形等优点, 是制备电极阻挡层的理想工艺<sup>[29]</sup>。另一种适用方法是磁控溅射工艺, 在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金/Gd 复合材料表面进行多层电极过渡层沉积, 进而与电极结合。Zhou 等<sup>[75]</sup>发现在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料表面溅射 Al/Cu/Ni 多层电极可以显著提高电极的抗氧化能力, 其中外层的 Al 能够有效防止 Cu 和 Ni 被氧化。

### 3.4 器件集成制造与性能评价

由于热电磁全固态制冷扇形器件的弧面加工难度大, 不仅加工精度难以保证, 而且难以与电极紧密结合, 因此可行方案是用易加工的梯形结构代替弧面结构。按照热电磁全固态制冷器件的最优几何结构, 将 n 型和 p 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金/Gd 复合材料加工成梯形制冷元件(图 7a), 采用电弧喷涂技术在制冷元件两端面喷涂厚度约 50  $\mu\text{m}$  的 Ni 阻挡层, 再将梯形制冷元件上、下底刷锡、装模, 在热压条件下与铜电极连接, 最后焊接导线, 形成热电磁全固态制冷器件。该器件的热电制冷性能测量表明(图 7c), 加入 10%(质量分数)Gd 磁卡材料的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电磁制冷元件在 6 A 的外加电流下, 其 p 型臂最大制冷温差为 10.3 K, 相比纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基 p 型臂提高了近 20%; 其 n 型臂最大制冷温差为 6.9 K, 相比纯  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基 n 型臂提高了近 43%。该制冷元件制冷温差的增大可能与材料异质界面层产生的热电磁相互作用有关。

根据热电磁全固态制冷器件的工作原理, Zhao 等<sup>[76]</sup>开发了热电磁器件制冷性能测试系统, 该系统结构如图 7b 所示。当制冷器件转入磁场, 同时向器件通正向电流, 电流在 Peltier 效应下将磁卡材料释放的热量带到热端, 由热端换热器向外散热; 当制冷器件离开磁场, 同时向器件通反向电流, 在 Peltier 效应和磁热效应的共同制冷作用下器件通过冷端换热器吸热, 实现制冷。进一步在该系统上测试了热电磁全固态制冷器件在

电流换向时的制冷性能(图 7d), 当通入 2 A 正反向直流电时, Cu 电极温度由放热温度降至吸热温度至少需要 60 s 时间, 此时制冷器件能够恢复到初始状态开始新的循环。在励磁和退磁条件下的制冷性能测试表明

(图 7e), 在励磁和退磁周期为 120 s 时, 热电磁全固态制冷器件温度随磁场变化而变化, 制冷端温度随着循环次数增大而降低, 表现出磁制冷特征, 初步实现了热电磁全固态耦合制冷模式。

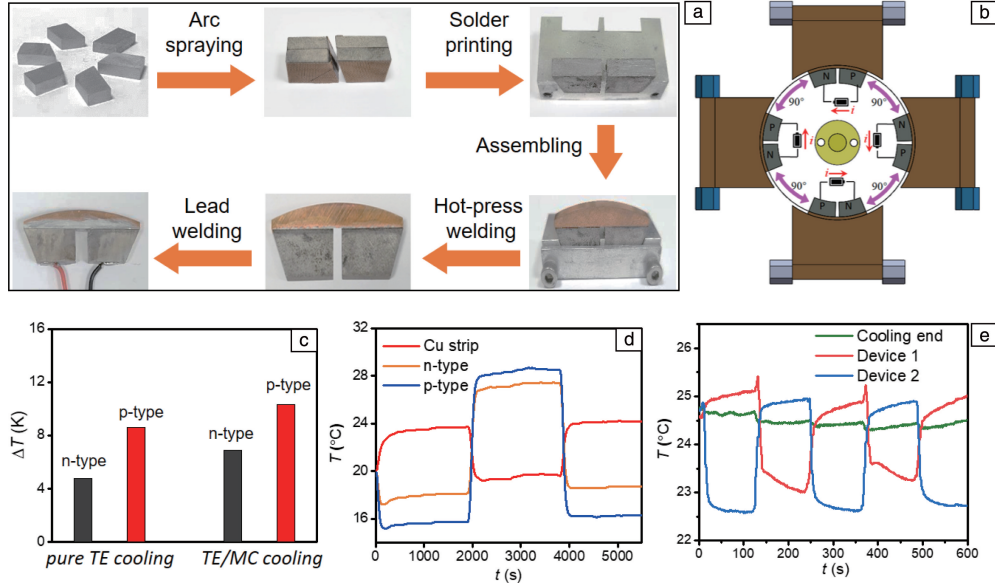


图 7 热电磁全固态制冷器件制造和制冷性能<sup>[76]</sup>: (a) 器件制造工艺流程, (b) 器件电流换向工作过程示意图, (c) 单一热电制冷和热电磁制冷时器件制冷温差比较, (d) 器件在电流换向时制冷性能, (e) 器件在励磁和退磁阶段制冷性能

Fig. 7 Thermo-electro-magnetic all-solid-state refrigeration device manufacturing and refrigeration performance<sup>[76]</sup>: (a) the manufacturing procedure of device, (b) schematic of device working procedure for the current switching, (c) cooling temperature of the devices for the pure thermoelectric cooling and thermo-electro-magnetic cooling, (d) device refrigeration performance during the current switching, (e) device refrigeration performance during magnetization and demagnetization

## 4 人造倾斜叠层结构横向热电转换器件

### 4.1 器件热电转换原理

相比于常见的纵向热电器件, 人造倾斜叠层结构横向热电器件 (artificially tilted multilayer transverse device, ATMTD) 由具有显著热电性能差异的 2 种材料按一定倾斜角度堆叠组成。图 8a 是由 A 和 B 材料组成的 ATMTD 结构示意图。若 A 和 B 2 种材料电、热输运性能差异明显, 则倾斜堆叠而成的器件内部热电效应非零张量不为零, 产生横向热电效应。如图 8b 所示, 由于 2 种材料电热传输能力不同, 在器件上下表面存在温度梯度时, 电热输运较强层的载流子倾向沿层内输运, 而电热输运较弱层的载流子倾向沿层间输运<sup>[77]</sup>。另外, 组成这类器件的 2 种材料不一定为不同导电类型, 但需满足电热输运性能差别较大这一条件。

### 4.2 器件高通量结构设计

#### 4.2.1 人造倾斜叠层结构热电器件计算模型

对于具有各向异性的 ATMTD, 其电导率  $\sigma$ 、Seebeck 系数  $S$ 、热导率  $\kappa$  均可用二阶张量来描述:

$$[M] = \begin{bmatrix} M_{//} \cos^2 \theta + M_{\perp} \sin^2 \theta & 0 & (M_{//} - M_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \\ 0 & M_{//} & 0 \\ (M_{//} - M_{\perp}) \sin \theta \cos \theta & 0 & M_{//} \sin^2 \theta + M_{\perp} \cos^2 \theta \end{bmatrix} \quad (3)$$

即沿  $x$ - $x$  方向的电阻率、 $x$ - $x$  方向的电导率、 $x$ - $z$  方向的 Seebeck 系数和  $z$ - $z$  方向的热导率可表述为:

$$\rho_{xx} = \rho_{//} \cos^2 \theta + \rho_{\perp} \sin^2 \theta \quad (4)$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{//} \sigma_{\perp} / [\sigma_{\perp} \cos^2 \theta + \sigma_{//} \sin^2 \theta] \quad (5)$$

$$S_{xx} = (S_{//} - S_{\perp}) \sin \theta \cos \theta \quad (6)$$

$$\kappa_{xx} = \kappa_{//} \sin^2 \theta + \kappa_{\perp} \cos^2 \theta \quad (7)$$

ATMTD 的横向热电性能采用横向  $ZT_{xx}$  值描述<sup>[78]</sup>:

$$ZT_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / \kappa_{xx} \quad (8)$$

其中,  $\theta$  为倾斜角度,  $\sigma_{xx}$  为横向电导率,  $S_{xx}$  为横向 Seebeck 系数,  $\kappa_{xx}$  为横向热导率。横向功率因子  $PF_{xx}$  为:

$$PF_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 \quad (9)$$

根据基尔霍夫 (Kirchhoff) 定则<sup>[79, 80]</sup>, 如图 8a 所示, 若 A 和 B 材料的输运性能分别表达为  $\sigma_A$ 、 $\kappa_A$ 、 $S_A$ 、 $\sigma_B$ 、 $\kappa_B$ 、 $S_B$ , B 层厚度占比  $a = d_B / (d_A + d_B)$ , 则 ATMTD 垂直和平

行层方向的输运性能参数  $\sigma_{//}$ 、 $\sigma_{\perp}$ 、 $S_{//}$ 、 $S_{\perp}$ 、 $\kappa_{//}$ 、 $\kappa_{\perp}$  可表述为:

$$\sigma_{//} = (1-a)\sigma_A + a\sigma_B, \quad \sigma_{\perp} = \sigma_A \sigma_B / [a\sigma_A + (1-a)\sigma_B] \quad (10)$$

$$S_{//} = [(1-a)S_A\sigma_A + aS_B\sigma_B] / [(1-a)\sigma_A + a\sigma_B] \quad (11)$$

$$S_{\perp} = [(1-a)S_A\kappa_B + aS_B\kappa_A] / [(1-a)\kappa_B + a\kappa_A] \quad (12)$$

$$\kappa_{//} = (1-a)\kappa_A + a\kappa_B, \quad \kappa_{\perp} = \kappa_A \kappa_B / [a\kappa_A + (1-a)\kappa_B] \quad (13)$$

可见,  $ZT_{xx}$  是关于  $A$ 、 $B$  材料电热输运性能、 $\theta$  和  $a$  的函数, 因此很难通过传统试错法寻找最优匹配材料和最佳几何结构参数 ( $\theta$  和  $a$ )。针对该难题, Zhu 等<sup>[81]</sup> 建立了横向热电器件的性能评价指标与横向热电性能的关系 (见表 1), 指出器件输出电压  $U_{xx}$  主要取决于横向 Seebeck 系数  $S_{xx}$ 、最大输出功率主要取决于横向功率因子  $PF_{xx}$ 、最大发电效率和冷却效率主要取决于横向热电优值  $Z_{xx}$ 。该关系可为不同应用场景下的 ATMTD 优化与制造提供理论指导。

对于 ATMTD, 叠层材料之间的界面反应在器件制备过程中难以避免, 形成的界面层将对横向器件的电热输运性能、加工性能和服役性能产生一定的影响。好的界面层一方面应具有低的接触电阻和热阻, 最大程度上减少对界面载流子和声子的散射, 不影响器件的横向热电性能; 另一方面, 应具有较强的界面结合力和稳定性, 从而提高器件的加工性能和服役性能; 此外, 界面层应具有合适的厚度, 如果界面层较厚, 将会影响描述 ATMTD 的电热输运公式的准确性, 此时界面层将以第三种叠层材料存在, 根据 Kirchhoff 定则, 会改变垂直和平行层方向的输运性能参数, 进而影响器件的横向热电性能。

表 1 人造倾斜叠层结构横向热电器件性能评价指标与横向热电性能的关系<sup>[81]</sup>

Table 1 The relationship between performance evaluating indicator and transverse thermoelectric parameters of artificially tilted multilayer transverse device<sup>[81]</sup>

Evaluating indicator	Equation	Transverse thermoelectric parameter
$U_{xx}$	$U_{xx} = \frac{l}{d} S_{xx} (T_H - T_C)$	$S_{xx}$
$P_{xx, \max}$	$P_{xx, \max} = \frac{1}{4} \frac{lw}{d} PF_{xx} \cdot \Delta T^2$	$PF_{xx}$
$\eta_{\max}$	$\eta_{\max} = \left( \frac{T_H - T_C}{T_H} \right) \frac{(1 + Z_{xx} T)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + Z_{xx} T)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_C}{T_H}}$	$Z_{xx}$
$COP_{\max}$	$COP_{\max} = \frac{T_C}{T_H - T_C} \frac{\sqrt{1 + Z_{xx} T} - T_H / T_C}{\sqrt{1 + Z_{xx} T} + 1}$	$Z_{xx}$
$T_{C, \min}$	$T_{C, \min} = \frac{\sqrt{1 + 2Z_{xx} T_H} - 1}{Z_{xx}}$	$Z_{xx}$

#### 4.2.2 碲化铋基人造倾斜叠层结构热电器件的高通量优化

ATMTD 的优化设计面临着遴选合适的叠层材料和优化多个几何结构参数的问题, 工作量巨大。材料基因工程方法作为一种快速的材料筛选和材料设计新方法, 可为 ATMTD 设计提供新途径。Mu 等<sup>[82]</sup> 和 Zhu 等<sup>[83]</sup> 借助材料基因工程思想, 分别对 p 型和 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基 ATMTD 的匹配材料进行高通量筛选, 同时对几何结构参数进行了高通量优化。

以  $\text{N}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (BST) ATMTD 为例, 高通量筛选发现<sup>[82]</sup>, 选择 Bi, Co 和 Ni 作为  $N$  材料时, 器件  $ZT_{xx}$  理论峰值可以达到 0.4 以上; 当选择具有大的负 Seebeck 系数 ( $\sim 100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ) 和高电导率 ( $> 2 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 的  $\text{YbAl}_3$ 、铋锑合金和填充方钴矿等作为  $N$  材料时, 器件  $ZT_{xx}$  理论峰值可以超过 0.3。基于此, 发展了用于评价  $N$ /BST 横向热电优值的材料基因因子  $\Gamma_N = S_N (170 - \sigma_N^{0.42})$ , 为快速筛选合适的匹配材料提供了一个简便的评判标准。

针对  $\text{B}/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  (BTS) ATMTD, 通过计算匹配材料  $B$  的输运性能、器件几何结构参数与器件横向热电性能之间的关系, 建立了 230 种  $B$ /BTS ATMTD 最大横向无量纲热电优值 ( $ZT_{xx, \max}$ ) 以及相对应的最佳几何结构基因库, 识别出 52 种  $B$ /BTS 器件的  $ZT_{xx, \max}$  值超过 0.3, 其中  $\text{CePd}_3$ /BTS 的  $ZT_{xx, \max}$  值达到 0.45<sup>[83]</sup>。

#### 4.3 几种典型的人造倾斜叠层结构热电器件

早期, 研究者主要关注 ATMTD 在低温制冷方面的应用。早在 1974 年前苏联科学家 Babin 等<sup>[84]</sup> 描述了倾斜叠层结构的横向热电性能, 为发展 ATMTD 奠定了理论基础。Kanno 等<sup>[85, 86]</sup> 采用扩散焊结合真空浇注法制备了  $\text{Bi}/\text{Cu}$  ATMTD, 其最大输出功率为 40.3 mW。Kyarad 等<sup>[87]</sup> 报道了  $ZT_{xx}$  值为 0.3 的  $\text{Pb}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ATMTD, 其理论低温制冷温差极大值为 70 K。Reitmaier 等<sup>[88]</sup> 采用热压结合线切割方法制备了  $\text{Pb}/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ATMTD, 并测试了其热电发电性能, 但该器件最大转换效率仅为 0.4%, 远低于传统纵向热电器件。此外, ATMTD 在热辐射探测方面的应用也受到了研究学者的关注。Zahner 等<sup>[89]</sup> 制备出  $\text{Cu}/\text{Constantan}$  热探测器, 其响应电压为 0.15  $\mu\text{V}$ 。Fischer 等<sup>[90]</sup> 改变材料组成, 制备的  $\text{Cr}/\text{Constantan}$  器件的最大响应电压为 70  $\mu\text{V}$ 。Kyarad 等<sup>[91]</sup> 制备了横向 Seebeck 系数高达 1500  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  的  $\text{Al}/\text{Si}$  ATMTD, 其热响应电压高达 400 mV。下面重点介绍几种典型的人造倾斜叠层结构热电器件。

##### 4.3.1 $\text{Ni}/\text{BiSbTe}$ 人造倾斜叠层结构热电器件

Tsutomu 等<sup>[92, 93]</sup> 采用冷压结合 SPS 制备了圆筒形  $\text{Ni}/\text{BST}$  ATMTD, 并探索了它在废热回收利用领域应用的可



行性。当管内热水和管外冷水水温分别为 95 和 10 °C 时, 4 根圆筒形 ATMTD 的输出功率高达 8.1 W, 单位体积功率密度高达  $10 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-3}$ 。Zhu 等<sup>[81]</sup>研究了倾斜角度对 Ni/BST ATMTD 横向热电性能的影响, 当 Ni/BST 倾斜角为 11°、21° 和 45° 时, 可分别获得最大  $ZT_{xx}$ 、功率因子和 Seebeck 系数。在此基础上制备了不同倾斜度的 ATMTD, 其中倾斜角为 11° 的器件具有最大发电效率 (1.01%) 和最大有效制冷温差 (0.4 K); 倾斜角为 21° 的器件具有最大输出功率密度, 为  $411 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ ; 倾斜角为 45° 的器件具有最大电压响应, 为  $420 \text{ V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 与理论预测结果一致。

#### 4.3.2 YbAl<sub>3</sub>/BiSbTe 人造倾斜叠层结构热电器件

Mu 等<sup>[82]</sup>采用高通量计算方法研究了  $\sigma_{xx}$ 、 $S_{xx}$ 、 $\kappa_{xx}$  和  $ZT_{xx}$  随  $a$  和  $\theta$  的变化关系, 实现了 YbAl<sub>3</sub>/BST ATMTD 几何结构的快速优化。发现当  $a = 0.46$ 、 $\theta = 16^\circ$  时, 器件在

室温下的理论  $ZT_{xx}$  值最大可达 0.53。在此基础上, 采用两步 SPS 工艺 (图 8c) 制造了  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  的 YbAl<sub>3</sub>/BST ATMTD, 其最大输出功率、横向 Seebeck 电压和短路电流分别为 3.7 mW、13.7 mV 和 1.13 A, 转换效率达到 1.0%。

#### 4.3.3 BiSbTe/BiTeSe 人造倾斜叠层结构热电器件

由于 BST 和 BTS 这 2 种材料采用相同的合成工艺, 具有相似的热膨胀系数和化学成分, 因此其界面结合相对易于控制。Zhu 等<sup>[83]</sup>报道了倾斜角为 38°、 $ZT_{xx}$  最大值超过 0.3 的 BST/BTS ATMTD。BST/BTS 界面致密, 无明显过渡层。在温差为 25 K 时, 该器件响应电压达到 2.8 mV, 热响应灵敏度大于  $0.11 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。在温差为 100 K 时, 该器件最大输出功率 65.8 mW, 功率密度高达  $1.1 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ , 在温度检测和发电领域展现出潜在的应用前景。

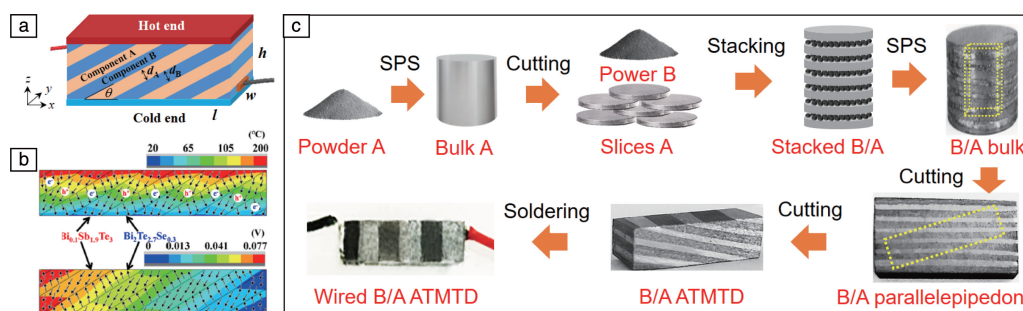


图 8 人造倾斜叠层结构热电器件的几何构造与制造工艺流程: (a) 典型的人造倾斜叠层结构热电器件结构示意图, (b) 温差 180 °C 下人造倾斜叠层结构 BiSbTe/BiTeSe 热电器件温度场和电势场模拟结果<sup>[77]</sup>; (c) B/A 人造倾斜叠层结构热电器件的制造流程图<sup>[82]</sup>

Fig. 8 Geometrical structure and manufacturing of artificially tilted multilayer transverse device (ATMTD): (a) a geometrical structure illustration of a typical ATMTD, (b) the simulation of temperature field and electrical filed of BiSbTe/BiTeSe ATMTDs under a temperature difference of 180 °C<sup>[77]</sup>; (c) the manufacturing procedure for a B/A ATMTD<sup>[82]</sup>

#### 4.3.4 Bi/BiSbTe 人造倾斜叠层结构热电器件

Gudkin 等<sup>[94]</sup>报道了  $ZT_{xx}$  值高达 0.25 的 Bi/BST ATMTD, 该器件低温制冷温差  $\Delta T$  为 23 K。进一步优化材料几何形状, 将冷端横截面积设为热端的十分之一,  $\Delta T$  可增至 35 K。Mu 等<sup>[95]</sup>设计并制造出可以在微米尺度实现层层堆垛和模板错位遮挡的人造倾斜叠层结构薄膜生长实验装置, 成功研制出 Bi 和 BST 薄膜周期性交替倾斜排列、具有优化几何结构参数的 Bi/BST 人造倾斜叠层结构热电薄膜器件 (图 9)。基于高通量计算结果快速筛选出具有最大横向热电效应的最佳器件几何结构 ( $\theta$  为 27°、 $a$  为 0.5)。同时, 实验报道了厚度为 21.6  $\mu\text{m}$  的 Bi/BST 薄膜器件具有最优的横向发电和制冷性能, 发电工况下横向热电势达到  $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , 制冷工况下有效制冷温度梯度达到  $11 \text{ K} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。这类人造倾斜叠层结构热电薄膜器件在热敏传感器、热电发电和芯片制冷等领域展示出重要的应用价值。

## 5 结 语

本文综述了 6 种类热电转换器件的拓扑结构设计、连接界面控制、集成制造和热电转换性能提升策略等方面的研究进展。Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电转换器件的微型化是现阶段的研究热点, 界面阻挡层的合金化为器件稳定性提供了很大空间; CoSb<sub>3</sub> 基和半 Heusler 合金器件由于具有更好的热稳定性, 有望取代传统 PbTe 中温热电器件, 实现中温发电的大规模应用; Mg<sub>3</sub>(Sb, Bi)<sub>2</sub> 基器件由于低成本和环境友好的突出优势, 已成为 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基商业化器件的有力竞争者。但是, 如何根据应用需求, 合理设计器件拓扑结构、优化器件几何参数、构造高导电和高导热的稳定异质界面以及提升器件的热稳定性, 仍然是高效热电转换器件研制需要攻克的难题。基于热电磁能源转换材料的热电磁全固态制冷技术, 为实现绿色环保制冷目标提供了新思路, 但发展这种新技术不仅需要材料

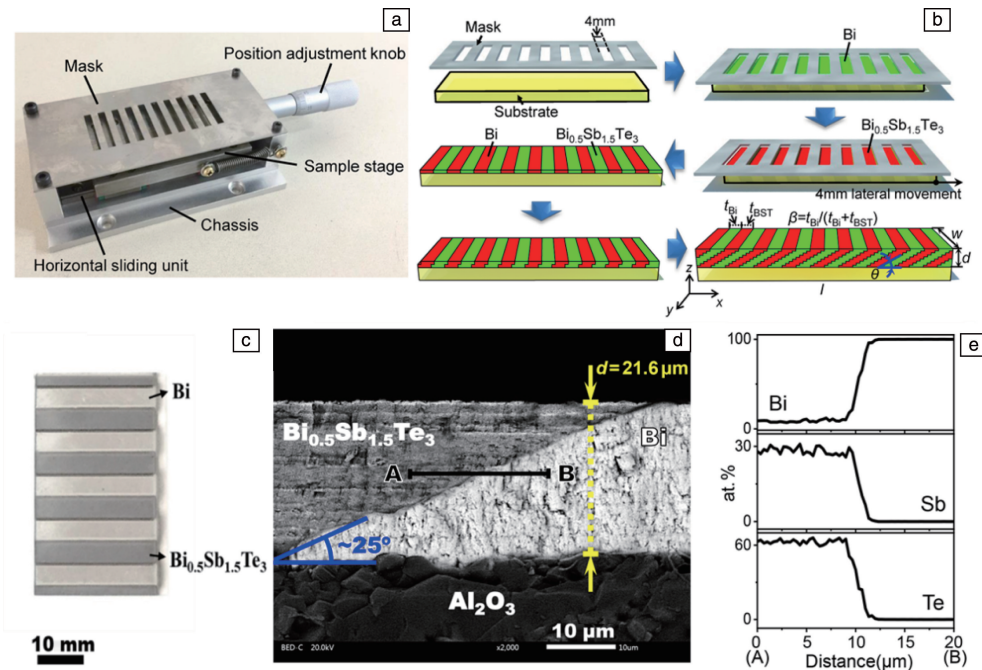


图 9 Bi/BiSbTe 人造倾斜叠层结构热电薄膜器件的制备<sup>[95]</sup>: (a) 错位遮挡组装工具照片, (b) 层层堆垛集成模板错位遮挡法制造流程图, (c) 器件实物照片, (d) 层间断面显微结构照片, (e) 层间元素含量分布图

Fig. 9 Manufacturing of Bi/BiSbTe artificially tilted thermoelectric film devices<sup>[95]</sup>: (a) photograph of the misaligned mask assembly, (b) detailed processes of layer-by-layer stacking of Bi/BST film devices, (c) the photograph of a self-made Bi/BiSbTe film device, (d) microstructure images of the interlayer, (e) elemental distribution across the layer interface

层面探索热电磁耦合新效应、提升材料的热电和磁热性能,同时需要在器件拓扑结构、制冷循环模式、异质界面结合和制冷性能优化等方面开展深入细致的研究工作。人造倾斜叠层结构热电转换器件的横向热电优值较低,采用材料基因工程的方法可以大幅度缩减材料筛选和结构优化的时间,提高器件的研发效率。由于受到烧结样品尺寸的限制,人造倾斜叠层结构横向热电器件制造还存在较多的材料浪费现象,通过制造大尺寸块体样品这一问题可以得到有效缓解。另一个可行办法是采用 3D 打印工艺制备这类横向器件,从而有效避免材料浪费。但人造倾斜叠层结构热电器件同样存在异质界面失稳问题,如何在器件制造过程中减少或者避免叠层材料之间的界面反应也是一个巨大的挑战。

## 参考文献 References

- [1] TRITT T M, SUBRAMANIAN M. MRS Bulletin[J], 2006, 31(3): 188–198.
- [2] 朱铁军. 无机材料学报[J], 2019, 34(3): 233–235.  
ZHU T J. Journal of Inorganic Materials[J], 2019, 34(3): 233–235.
- [3] HARMAN T, TAYLOR P, WALSH M, *et al.* Science[J], 2002, 297(5590): 2229–2232.
- [4] BELL L E. Science[J], 2008, 321(5895): 1457–1461.
- [5] ZHANG Q H, HUANG X Y, BAI S Q, *et al.* Advanced Engineering Materials[J], 2016, 18(2): 194–213.
- [6] TZENG S C, JENG T M, LIN Y L. International Communications in Heat and Mass Transfer[J], 2014, 52: 97–105.
- [7] TWAHA S, ZHU J, YAN Y, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2016, 65: 698–726.
- [8] 张骥昊, 柏胜强, 陈立东. 无机材料学报[J], 2019, 34(3): 279–293.  
ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Journal of Inorganic Materials [J], 2019, 34(3): 279–293.
- [9] KISHI M, NEMOTO H, HAMAO T, *et al.* Proceedings of the Eighteenth International Conference on Thermoelectrics Proceedings[C]. Baltimore: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1999.
- [10] LIU Q L, LI G D, ZHU H T, *et al.* Chinese Physics B[J], 2022, 31(4): 047204.
- [11] LEONOV V. IEEE Sensors Journal[J], 2013, 13(6): 2284–2291.
- [12] SUAREZ F, NOZARIASBMARZ A, VASHAEE D, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9(6): 2099–2113.
- [13] WANG Y, YANG L, SHI X L, *et al.* Advanced Materials[J], 2019, 31: e1807916.
- [14] WEN N X, FAN Z, YANG S T, *et al.* Chemical Engineering Journal [J], 2021, 426: 130816.
- [15] LI X, CAI K F, GAO M Y, *et al.* Nano Energy [J], 2021, 89: 106309.
- [16] FAN Z, ZHANG Y Y, PAN L J, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2021, 137: 110448.

- [17] YANG Q, YANG S, QIU P, *et al.* Science[J], 2022, 377 (6608): 854–858.
- [18] REN W, SUN Y, ZHAO D L, *et al.* Science Advances[J], 2021, 7 (7): eabe0586.
- [19] ZHU W, DENG Y, CAO L L. Nano Energy[J], 2017, 34: 463–471.
- [20] ZAFERANI S H, SAMS M W, GHOMASHCHI R, *et al.* Nano Energy[J], 2021, 90: 106572.
- [21] CHEN W Y, SHI X L, ZOU J, *et al.* Small Methods[J], 2022, 6 (2): 2101235.
- [22] HE H L, WU Y, LIU W W, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2019, 183: 645–659.
- [23] POUDEL B, HAO Q, MA Y, *et al.* Science[J], 2008, 320(5876): 634–638.
- [24] ZHU B, LIU X, WANG Q, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2020, 13(7): 2106–2114.
- [25] CHEN S W, CHIU C N. Scripta Materialia[J], 2007, 56(2): 97–99.
- [26] CHEN S W, WU H J, WU C Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2013, 553: 106–112.
- [27] LAN Y C, WANG D Z, CHEN G, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2008, 92(10): 101910.
- [28] LIU W S, WANG H Z, WANG L J, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2013, 1(42): 13093–13100.
- [29] 李菲. 碲化铋基热电发电器件的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- LI F. Study on the Telluride-Based Thermoelectric Power Generation Device[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [30] ZHU W, WEI P, ZHANG J Q, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2022, 14(10): 12276–1283.
- [31] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Advanced Materials[J], 2016, 28(46): 10182–10187.
- [32] IMASATO K, KANG S D, OHNO S, *et al.* Materials Horizons[J], 2018, 5(1): 59–64.
- [33] SHI X M, SUN C, ZHANG X Y, *et al.* Chemistry of Materials[J], 2019, 31(21): 8987–8994.
- [34] ZHU Q, SONG S W, ZHU H T, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 414: 393–400.
- [35] LIU Z H, SATO N, GAO W H, *et al.* Joule[J], 2021, 5(5): 1196–1208.
- [36] MAO J, ZHU H T, DING Z W, *et al.* Science[J], 2019, 365(6452): 495–498.
- [37] YANG J W, LI G D, ZHU H T, *et al.* Joule[J], 2022, 6(1): 193–204.
- [38] EL-GENK M S, SABER H H, CAILLAT T, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2006, 47(2): 174–200.
- [39] SABER H H, EL-GENK M S, CAILLAT T. Energy Conversion and Management[J], 2007, 48(2): 555–567.
- [40] FAN J F, CHEN L D, BAI S Q, *et al.* Materials Letters[J], 2004, 58 (30): 3876–3878.
- [41] ZHAO D. Journal of Inorganic Materials[J], 2009, 24(3): 545–548.
- [42] ZHAO D G, WANG L, CAI Y H, *et al.* Materials Science Forum[J], 2009, 610: 389–393.
- [43] TANG Y S. Journal of Inorganic Materials[J], 2015, 30(3): 256–260.
- [44] ZHAO D, LI X, HE L, *et al.* Intermetallics[J], 2009, 17(3): 136–141.
- [45] GU M, XIA X, LI X, *et al.* Journal of Alloys & Compounds[J], 2014, 610: 665–670.
- [46] MUTO A, YANG J, POUDEL B, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2013, 3(2): 245–251.
- [47] EL-GENK M S, SABER H H. AIP Conference Proceedings [J], 2005, 746: 485–494.
- [48] XIA X, HUANG X, LI X, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2014, 604(604): 94–99.
- [49] EL-GENK M S, SABER H H, CAILLAT T, *et al.* Energy Conversion & Management[J], 2006, 47(2): 174–200.
- [50] ZHAO D, LI X, LIN H, *et al.* Journal of Alloys & Compounds[J], 2009, 477(1/2): 425–431.
- [51] GU M, BAI S, XIA X, *et al.* Applied Sciences [J], 2017, 7 (9): 7090952.
- [52] ZHANG Q H, ZHOU Z X, DYLLA M, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 41: 501–510.
- [53] JOSHI G, POUDEL B. Journal of Electronic Materials[J], 2016, 45 (12): 6047–6051.
- [54] ZHU J X, LIU F S, GONG B, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2019, 48(10): 6815–6822.
- [55] MIKAMI M, MIZOSHIRI M, OZAKI K, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2014, 43(6): 1922–1926.
- [56] ROY G, VAN DER R C, HEYMANS S, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2019, 48(9): 5390–5402.
- [57] YU J J, XING Y F, HU C L, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(25): 2000888.
- [58] SILPAWILAWAN W, TANUSLIP S A, CHETTY R, *et al.* Advanced Electronic Materials[J], 2020, 6(6): 2000083.
- [59] ROWE D M. CRC Handbook of Thermoelectrics [M]. Boca Raton: CRC Press, 2018.
- [60] LIN J, TANIHATA K, MIYAMOTO Y, *et al.* Microstructure and Property of (Si-MoSi<sub>2</sub>)/SiGe Thermoelectric Converter Unit[M]. Amsterdam: Elsevier, 1997: 599–604.
- [61] LIN J S, MIYAMOTO Y. Journal of Materials Research[J], 2000, 15 (3): 647–652.
- [62] YANG X Y, WU J H, GU M, *et al.* Ceramics International[J] 2016, 42(7): 8044–8050.
- [63] NOZARIASBMARZ A, POUDEL B, LI W, *et al.* iScience [J], 2020, 23(7): 101340.
- [64] KANG H B, POUDEL B, LI W, *et al.* Materials Today[J], 2020, 36: 63–72.
- [65] HU X, JOOD P, OHTA M, *et al.* Energy & Environmental Science



- [J], 2016, 9(2): 517–529.
- [66] ZHANG Q, LIAO J, TANG Y, *et al.* Energy & Environmental Science [J], 2017, 10(4): 956–963.
- [67] LI W, POUDEL B, NOZARIASBMARZ A, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2020, 10(38): 2001924.
- [68] NIE X L, JIANG H L, SANG X H, *et al.* Physica Status Solidi (A) [J], 2020, 217(22): 2000248.
- [69] TOMC U, TUŠEK J, KITANOVSKI A, *et al.* Applied Thermal Engineering[J], 2013, 58(1/2): 1–21.
- [70] MONFARED B. International Journal of Refrigeration[J], 2017, 74: 324–332.
- [71] EGOLF P W, GRAVIER L, FRANCFORT T, *et al.* International Journal of Refrigeration [J], 2014, 37: 176–184.
- [72] 赵文俞, 魏平, 桑夏哈, 等. 基于热电磁耦合的全固态能量转换制冷器件: ZL202011207036.9[P]. 2021–07–20.
- ZHAO W Y, WEI P, SANG X H, *et al.* An All-Solid-State Energy Conversion Cooling Device Based on Thermo-Electro-Magnetic Coupling: ZL202011207036.9[P]. 2021–07–20.
- [73] WEI P, KE B, XING L, *et al.* Materials Characterization[J], 2020, 163: 110240.
- [74] XING L, CUI W J, SANG X H, *et al.* Journal of Materiomics[J], 2021, 7(5): 998–1006.
- [75] ZHOU H Y, MU X, ZHAO W Y, *et al.* Nano Energy[J], 2017, 40: 274–281.
- [76] 赵文俞, 李龙舟, 魏平, 等. 一种基于热电磁耦合的全固态能量转换制冷装置: ZL202111233507.8[P]. 2021–10–22.
- ZHAO W Y, LI L Z, WEI P, *et al.* An All-Solid-State Energy Conversion Cooling Apparatus Based on Thermo-Electro-Magnetic Coupling: ZL202111233507.8[P]. 2021–10–22.
- [77] LI Y Z, WEI P, ZHOU H Y, *et al.* Journal of Electronic Materials [J], 2020, 49(10): 5980–5988.
- [78] GOLDSMID H J. The Thermoelectric and Related Effects, Introduction to Thermoelectricity[M], Berlin: Springer, 2016.
- [79] REITMAIER C, WALTHER F, LENGFELLNER H. Applied Physics A-Materials Science & Processing[J], 2010, 99(4): 717–722.
- [80] WRIGHT D A. Physics Bulletin[J], 1962, 13(10): 283–284.
- [81] ZHU W T, GUO X G, SANG X H, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2021, 512: 230471.
- [82] MU X, ZHOU H Y, ZHAO W Y, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 430: 193–200.
- [83] ZHU W, ZHOU H, WEI P, *et al.* Journal of the European Ceramic Society[J], 2022, 42(9): 3913–3919.
- [84] BABIN V P, GUDKIN T S, DASHEVSKII Z M, *et al.* Soviet Physics Semiconductors USSR[J], 1974, 8(4): 478–481.
- [85] KANNO T, YOTSUHASHI S, SAKAI A, *et al.* Applied Physics Letters[J], 2009, 94(6): 061917.
- [86] KANNO T, TAKAHASHI K, SAKAI A, *et al.* Journal of Electronic Materials[J], 2014, 43(6): 2072–2080.
- [87] KYARAD A, LENGFELLNER H. Applied Physics Letters[J], 2006, 89(19): 192103.
- [88] REITMAIER C, WALTHER F, LENGFELLNER H. Applied Physics A[J], 2011, 105(2): 347–349.
- [89] ZAHNER T, FÖRG R, LENGFELLNER H. Applied Physics Letters [J], 1998, 73(10): 1364–1366.
- [90] FISCHER K, STOIBER C, KYARAD A, *et al.* Applied Physics A [J], 2004, 78(3): 323–326.
- [91] KYARAD A, LENGFELLNER H. Applied Physics Letters[J], 2005, 87(18): 182113.
- [92] TAKAHASHI K, KANNO T, SAKAI A, *et al.* Scientific Reports[J], 2013, 3(1): 1501.
- [93] SAKAI A, KANNO T, TAKAHASHI K, *et al.* Scientific Reports[J], 2014, 4(1): 6089.
- [94] GUDKIN T, IORDANISHVILI E, FISKIND E. Soviet Technical Physics Letters[J], 1978, 4(5): 607–610.
- [95] MU X, ZHU W T, ZHAO W Y, *et al.* Nano Energy [J], 2019, 66: 104145.

(编辑 费蒙飞)