

n 型 Bi₂Te₃ 基材料表面处理对热电单元性能的影响

华思恒, 杨东旺, 唐昊, 袁雄, 展若雨, 徐卓明,
吕嘉南, 肖娅妮, 鄢永高, 唐新峰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: Bi₂Te₃ 基微型热电器件的尺寸越小, 界面结合强度及接触电阻对于器件力学性能、开路电压以及输出功率等的影响就越显著。因此开发成本低、工艺简单的热电单元制备技术, 并使 n 型 Bi₂Te₃ 基块体材料与阻挡层间的界面兼具低接触电阻、高结合强度具有重要意义。本工作将 n 型 Bi₂Te₃ 基热电材料薄片在混合酸溶液(pH~3)中进行表面处理, 随后进行化学镀 Ni(5 μm), 再与 Cu 电极焊接制备得到热电单元。腐蚀后, n 型 Bi₂Te₃ 基热电材料表面大的沟壑与 Ni 阻挡层间形成锚固效应, 腐蚀 6 min 的材料结合强度高达 15.88 MPa。大沟壑表面进一步腐蚀后出现的精细分支与 Ni 阻挡层间形成纳米孔洞, 显著增大了界面接触电阻, 腐蚀 2 min 的材料达到 2.23 Ω·cm²。最终, 腐蚀 4 min 后镀 Ni 的 n 型 Bi₂Te₃ 基热电片材与 p 型 Bi₂Te₃ 基热电片材制备的微型热电器件在 20 K 温差(高温端 306 K, 低温端 286 K)下的输出功率高达 3.43 mW, 相较于商用电镀镀层制备的同尺寸器件提升了 31.92%。本工作将为微型热电器件的性能优化提供支撑。

关键词: Bi₂Te₃; 界面结合强度; 界面接触电阻; 镍阻挡层; 微型热电器件

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effect of Surface Treatment of n-type Bi₂Te₃-based Materials on the Properties of Thermoelectric Units

HUA Siheng, YANG Dongwang, TANG Hao, YUAN Xiong, ZHAN Ruoyu,
XU Zhuoming, LYU Jianan, XIAO Yani, YAN Yonggao, TANG Xinfeng

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

Abstract: The smaller the size of the Bi₂Te₃-based micro thermoelectric device, the more significant the effect of interface bonding strength and contact resistance on the mechanical properties, open circuit voltage and output power of the device. It is of great significance to develop a thermoelectric unit preparation technology with low cost and simple process, and to enable the interface between n-type Bi₂Te₃ bulk materials and barrier layer with low contact resistance and high bonding strength. Here, surface of n-type Bi₂Te₃-based thermoelectric material was treated in mixed acid solution (pH~3), followed by electroless plating Ni (5 μm), and then welded with Cu electrode to prepare thermoelectric unit. After corrosion, the anchoring effect between large gully on the surface of n-type Bi₂Te₃-based thermoelectric materials and Ni barrier layer contributes to the interface bonding strength of 15.88 MPa for the

收稿日期: 2022-03-02; 收到修改稿日期: 2022-05-09; 网络出版日期: 2022-05-27

基金项目: 国家重点研究计划(2019YFA0704900) National Key Research and Development Program of China (2019YFA0704900)

作者简介: 华思恒(1997-), 男, 硕士研究生. E-mail: si.heng_0-1@whut.edu.cn

HUA Siheng (1997-), male, Master candidate. E-mail: si.heng_0-1@whut.edu.cn

通信作者: 鄢永高, 研究员. E-mail: yanyonggao@whut.edu.cn; 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

YAN Yonggao, professor. E-mail: yanyonggao@whut.edu.cn; TANG Xinfeng, professor. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

material corroded for 6 min. Furthermore, nano-holes between the Ni barrier layer and the fine branches corroded by further corrosion significantly increase the interface contact resistance, resulting in $2.23 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ for the material corroded for 2 min. Finally, the output power of the micro thermoelectric device prepared by n-type Bi_2Te_3 -based bulk material for 4 min corrosion treatment is as high as 3.43 mW at 20 K temperature difference (306 K at high temperature end and 286 K at low temperature end). Compared to device with the same size prepared by commercial electroplating coating, the output power is increased by 31.92%. This work provides support to optimize the performance of micro thermoelectric devices.

Key words: Bi_2Te_3 ; interface bonding strength; interface contact resistance; Ni barrier layer; micro thermoelectric device

伴随能源短缺及环境污染问题加剧, 清洁能源材料及相应的能源转换技术成为世界范围的研究热点^[1]。热电材料能够实现热能与电能之间的直接转换, 在废热回收利用、固态制冷、精确温控等领域具有发展潜力^[2-6]。热电器件具有众多优点, 如无传动部件、无噪音、体积小、寿命长等^[7-8]。

微型热电器件能够在受限空间内精确控制温度, 同时为微瓦级电子元件供电, 如 5G 光模块、自供电可穿戴设备、物联网节点电源等^[9], 在日新月异的物联网发展中受到越来越广泛的关注^[10]。在室温条件下, Bi_2Te_3 基化合物具有优异的热电性能, 是主要的商用热电材料。由于 Bi_2Te_3 基微型热电器件的尺寸小, 因此, 界面结合强度及接触电阻对于器件力学性能及开路电压、输出功率等热电性能的影响更加显著^[11]。

室温 Bi_2Te_3 基热电器件通常采用 Ni 作为阻挡层, Cu 充当电极, 二者通过锡膏焊接而成^[12]。在优化 Bi_2Te_3 基热电材料与 Ni 阻挡层间界面状态方面, 研究人员做了大量探索^[13]。Liu 等^[14]采用摩尔分数 1% SbI_3 掺杂的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 作为阻挡层, 在 500 °C 及真空条件下通过热压法与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 基体焊接, 最终热电单元的接触电阻 $< 1 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 同时结合强度约为 16 MPa, 可满足微型制冷器件工业化生产的性能需求。Weitzman 等^[15]利用硝酸与氢氟酸的混合液 ($\text{V}(\text{HNO}_3):\text{V}(\text{HF})=1:1$) 对 n 型 Bi_2Te_3 基块体材料表面腐蚀 135 s, 再与 Ni 防扩散层焊接后制备得到热电单元, 结合强度为 9.7~12.2 MPa。上海热磁电子有限公司陈良杰等^[16]与广东先导稀贵金属材料有限公司蔡新志等^[17]对腐蚀配方进行改进(氢氟酸 5%~20%(体积分数)、硝酸 20%~40%(体积分数)), 制备的热电单元中 n 型 Bi_2Te_3 基块体材料与 Ni 防扩散层间的接触电阻约为 $5 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。Tang 等^[18]使用商业电镀法制备了热电器件, 最大输出功率为 2.60 mW。Gupta 等^[19-20]使用氩离子轰击 n 型 Bi_2Te_3 基块体材

料表面, 随后在新鲜表面磁控溅射 Ni 阻挡层, 制备得到热电单元, 经过 100 °C 退火 2 h, 界面接触电阻 $< 10^{-7} \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。此外, Bi_2Te_3 基薄膜材料同样有大量优化接触电阻的报道^[21-25]。对于微型热电器件, 降低 n 型 Bi_2Te_3 基块体材料与阻挡层间的界面接触电阻, 提高界面的结合强度, 开发成本低、工艺简单的热电单元制备技术具有重要意义。

本工作通过控制 n 型 Bi_2Te_3 基热电材料薄片在新配置的表面处理液^[26-31]中的浸泡时间, 详细探究化学镀 Ni 后的界面结构, 并揭示其对界面结合强度及界面接触电阻的影响规律, 为优化 Bi_2Te_3 基微型热电器件的开路电压、输出功率等热电性能提供支撑。

1 实验方法

1.1 片材表面处理

常温下, 将浓硫酸(分析纯, 98%)、浓硝酸(分析纯, 68%)、十二烷基硫酸钠、水($\text{V}(\text{HNO}_3):\text{V}(\text{H}_2\text{SO}_4):\text{V}(\text{H}_2\text{O})=1:1:4$, 十二烷基硫酸钠 0.5 g/L)混合, 调成 pH~3 的混合溶液。将市售的 n 型 Bi_2Te_3 基热电棒材切成薄片(30 mm×0.45 mm), 用丙酮和酒精依次超声清洗后, 室温下在上述溶液中浸泡 2、4、6、8 和 10 min, 处理后的样品依次编号为 BT-x(x=2, 4, 6, 8, 10)。

1.2 片材表面化学镀镍

将上述 n 型 Bi_2Te_3 基热电材料薄片浸泡在 80 °C 市售的化学镀镍液(pH~4.6)中 30~40 min, Ni 阻挡层厚度约为 5 μm 。

1.3 界面形貌表征及性能测试

通过场发射扫描电镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, SU8000, Hitachi, 日本)观察断裂面的形貌; 采用扫描透射电镜(Scanning Transmission Electron Microscope, STEM, Talos F200S, Thermo Fisher, 美国)表征精细微观形貌; 采用激光

共聚焦显微镜(OLS5100, 日本)观察材料表面粗糙度; 通过电子探针(JXA-8100, JEOL, 日本)表征背散射电子像; 采用四探针法测量接触电阻; 采用拉力测试机测量界面结合强度(2 mm×2 mm×0.45 mm), 两面焊接铜环垂直拉力测试(拉伸速率 50 N/min, 焊料为 SAC305 焊料); 热电器件的内阻采用数字电桥 (TH2817B+, 中国)测量; 热电器件的开路电压及输出功率通过商业化的热电转换效率测试系统 (PEM-1, Ulvac, 日本)获得。

2 结果与讨论

2.1 界面接触电阻

n 型 Bi_2Te_3 基热电材料薄片在表面处理液中浸泡不同时间后, 镀上 Ni 阻挡层, 以便后续与 Cu 电极焊接。 Bi_2Te_3 基热电材料与 Ni 阻挡层之间的接触电阻如图 1 所示, 材料电阻在界面处发生突变, 通过电阻变化的线性拟合计算得到材料接触电阻 R_c (图 1(a~e))。随着样品 BT- x 的腐蚀时间从 2 min 延长至 10 min, 接触电阻 R_c 从 $2.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 单调增大至 $6.30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (图 1(f))。

2.2 界面结合强度

图 2(a)为拉伸测试模型, 图 2(b)为拉力测试过程, 为保证测试可靠性, 每组样品重复测试 3 次, 取平均值。测试过程以 50 N/min 缓慢加载拉力, 最终试样在 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材与 Ni 阻挡层界面处断

裂, 如图 2(c)所示。由此可见, 对于热电器件而言, 最容易遭受力学冲击破坏的位置就是 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材与 Ni 阻挡层界面处。

当 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材腐蚀时间从 2 min 延长到 6 min 时, 界面结合强度从 12.25 MPa 增大到 15.88 MPa。进一步延长腐蚀时间至 10 min, 界面结合强度降低至 14.78 MPa(图 2(d))。

2.3 界面微观结构

图 3(a1, a2)为样品 BT-4 腐蚀前后的数码照片。采用激光共聚焦显微镜观察 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材经不同时间腐蚀后的表面形貌, 图 3(b1~b5)分别对应 BT- x ($x=2, 4, 6, 8, 10$)激光共聚焦显微镜云图。 S_z 为轮廓最大高度, 反映了片材表面波峰与波谷的高度差^[32]。从显微图像中统计得到 S_z , 如图 3(c)所示。片材反应前表面存在切割刀痕, 初始 S_z 为 $5.257 \mu\text{m}$, 随着片材表面腐蚀反应进行迅速减小, 在 BT-2 样品上, 材料表面刀痕消失。在样品 BT-2 至 BT-6 的表面, S_z 从 $2.422 \mu\text{m}$ 增大到 $2.855 \mu\text{m}$; 在样品 BT-6 和 BT-10 表面, S_z 从 $2.855 \mu\text{m}$ 减小至 $2.124 \mu\text{m}$ 。这一实验结果表明, 并不是腐蚀时间越长, 材料表面越粗糙。实际上, 材料表面粗糙度随腐蚀时间的变化规律与界面结合强度高度契合。

为了进一步探索界面结构与界面性能之间的关系, 对界面的微观结构进行表征。图 4(a1~e1)是 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材与 Ni 阻挡层界面处抛光后的背散射电子像。界面两侧成分衬度差别明显, 界面轮廓清晰, 有明显凹凸不平。进一步观察 n 型 Bi_2Te_3

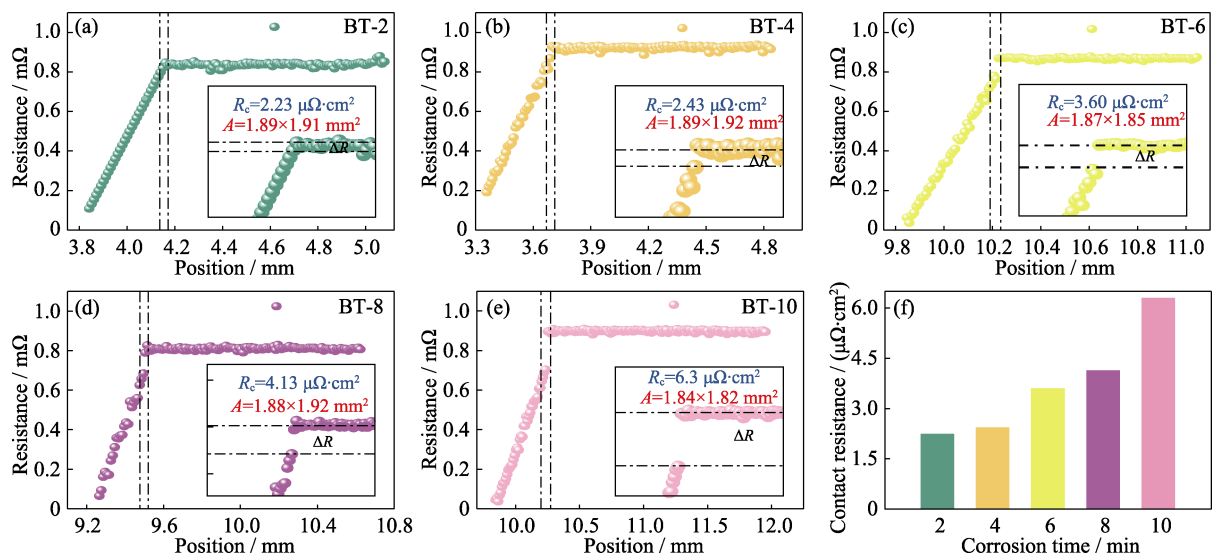


图 1 BT- x ($x=2$ (a), 4 (b), 6 (c), 8(d), 10 (e))材料与 Ni 阻挡层之间的接触电阻测试曲线和 (f) 不同腐蚀时间材料接触电阻的柱状分布图

Fig. 1 Test curves of contact resistances between BT- x ($x=2$ (a), 4 (b), 6 (c), 8(d), 10 (e)) materials and Ni barrier layers, and (f) histogram of contact resistance for BT- x

A: Test sample cross-sectional area; R_c : Contact resistance; ΔR : Resistance mutation value

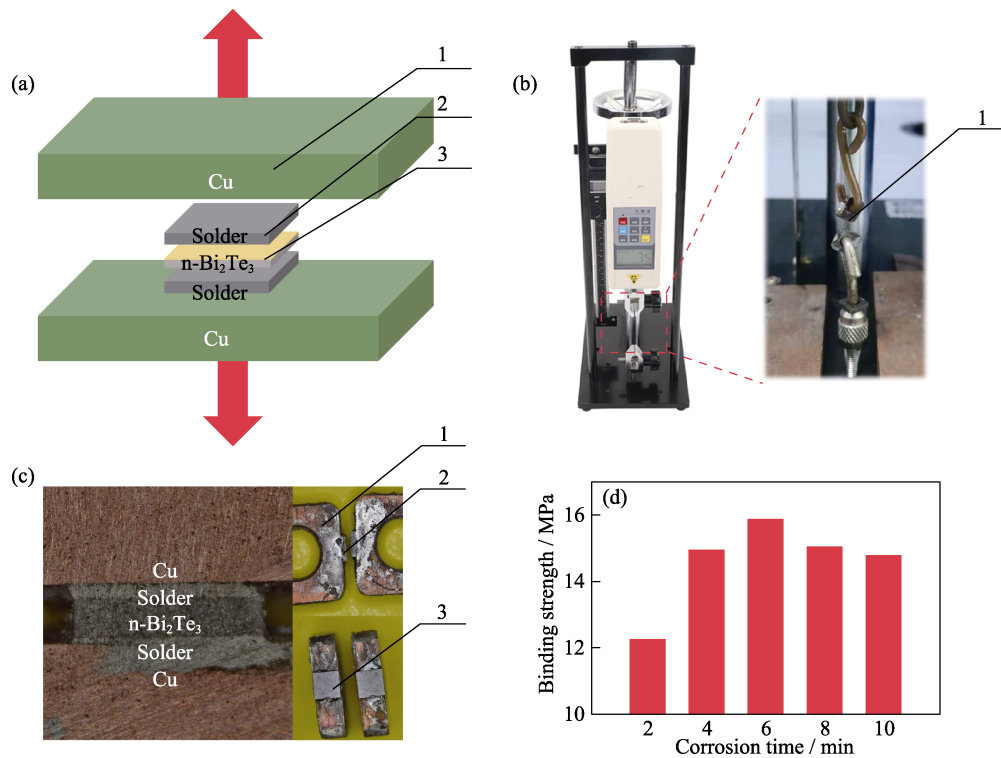


图 2 界面结合强度测试

Fig. 2 Interface bonding strength test

(a) Schematic diagram of tensile strength test model; (b) Picture of tensile test equipment; (c) Pictures of tensile test object; (d) Histogram of bonding strength for BT-x; 1: copper ring, 2: SAC305 solder, 3: BT-x

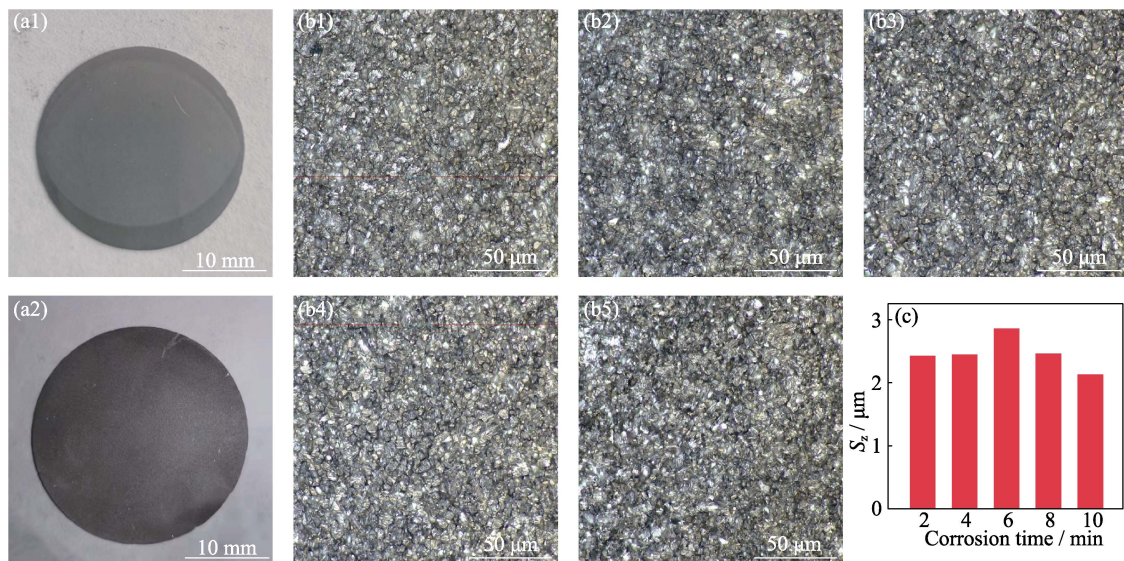


图 3 BT-4 样品腐蚀(a1)前(a2)后的数码照片; 样品 BT-x(x=2 (b1), 4 (b2), 6 (b3), 8 (b4), 10 (b5)) 表面的光学显微结构; (c)不同腐蚀时间材料表面粗糙度的柱状分布图

Fig. 3 Digital photos of BT-4 sample before (a1) and after (a2) corrosion, optical microstructures of BT-x(x=2 (b1), 4 (b2), 6 (b3), 8 (b4), 10 (b5)) surfaces, and (c) histogram of roughness for BT-x

基热电片材经不同时间腐蚀后的表面二次电子像图(图 4(a2~e2)), 对应的高倍像见图 4(a3~e3)。n 型 Bi_2Te_3 基热电片材经腐蚀后, 表面出现明显沟壑。随着腐蚀时间延长, 沟壑中的细小分支增多, 这是酸在沟壑中进一步精细刻蚀所致, 最终使材料表面形成了多尺度分级结构。

采用 STEM 观察样品 BT-4 中 Bi_2Te_3 基材与 Ni 阻挡层界面处, 如图 5(a, b)所示, 对应的元素面分布图如图 5(c1~c4)。由元素分布图可知左上部分(图 5(c1))为 Ni 阻挡层, 右下部分(图 5(c2~c4))为 n 型 Bi_2Te_3 基热电材料。界面轮廓并不平坦, 这有利于界面两侧材料通过大的凹凸起伏彼此内嵌, 形成锚固

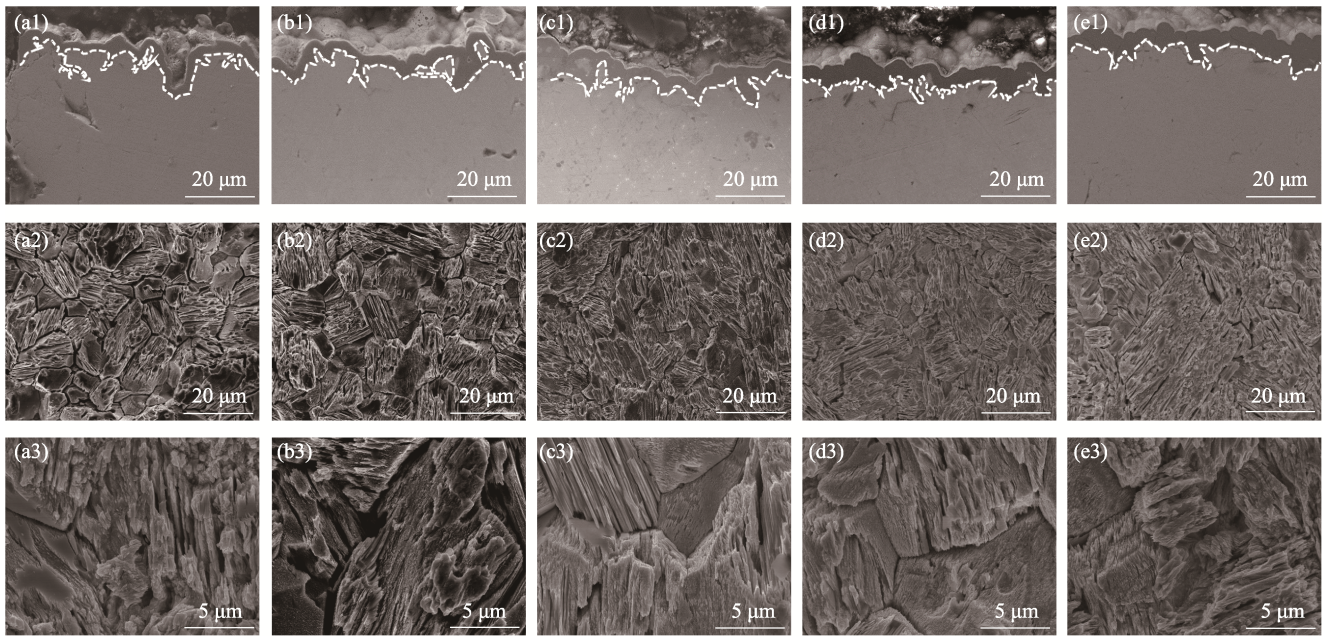


图 4 BT- $x(x=2$ (a1~a3), 4 (b1~b3), 6 (c1~c3), 8 (d1~d3), 10 (e1~e3))与 Ni 阻挡层材料界面的显微结构
 Fig. 4 Microstructures of material interfaces between BT- $x(x=2$ (a1-a3), 4 (b1-b3), 6 (c1-c3), 8 (d1-d3), 10 (e1-e3)) and Ni barrier layers
 (a1-e1) Interfacial backscattered image; (a2-e2, a3-e3) Secondary electron images of corrosion surfaces

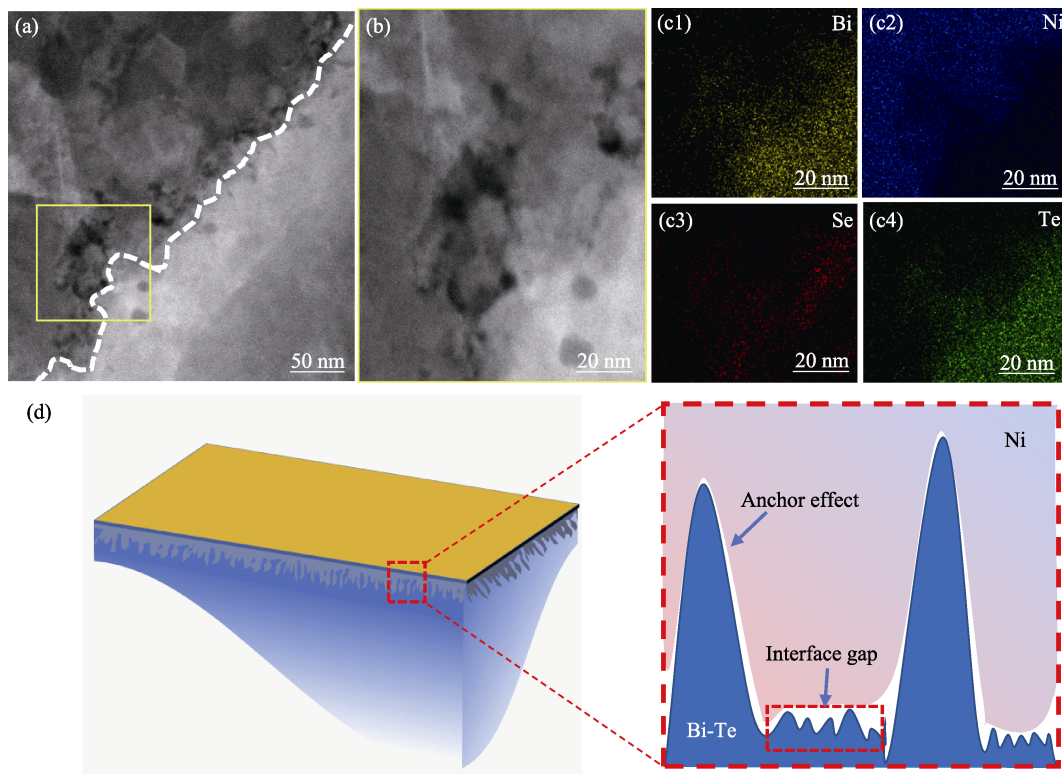


图 5 (a)BT-4 与 Ni 材料界面的精细显微结构,(b)局部放大图及对应的(c1)Bi, (c2)Ni, (c3)Se, (c4)Te 元素面分布图; (d)BT-4 与 Ni 阻挡层材料界面结构示意图
 Fig. 5 (a) Fine microstructure of the interface between BT-4 material and Ni layer, (b) partially enlarged image and corresponding (c1) Bi, (c2) Ni, (c3) Se, (c4) Te surficial elemental distribution mappings, and (d) schematic diagram of interface structure between BT-4 material and Ni barrier layer

效应。因此, 界面结合强度与图 3(c)高度类似, 材料表面越粗糙, 界面结合强度越高, 样品 BT-4 达到峰值, 而 BT-8 与 BT-10 材料表面晶界消失, 产生过腐

蚀现象, 如图 4(d2, e2)所示, 导致界面结合强度下降。此外, n 型 Bi_2Te_3 基热电片材(样品 BT-4)与 Ni 阻挡层界面处有许多明显的纳米孔洞(图 5(a))。结合

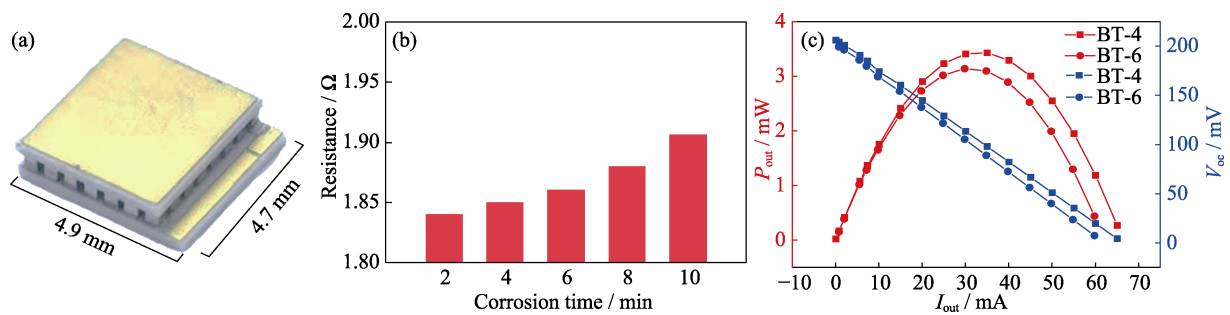


图 6 微型热电器件性能

Fig. 6 Performance of micro thermoelectric device

(a) Photo of micro thermoelectric device, (b) histogram of internal resistance of micro thermoelectric device prepared with BT- x , and (c) Volt-ampere curves and output power curves of micro thermoelectric devices prepared with BT-4 and BT-6

SEM 结果(图 4)可知,材料表面在进一步腐蚀后形成了精细分支。在化学法镀 Ni 的过程中, Ni 很难将其填满,导致界面处形成了许多纳米孔洞。纳米孔洞显然不利于电运输,随着 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材表面腐蚀时间延长,材料表面沟壑的精细分支结构增多,镀 Ni 后纳米孔洞密度增大,导致界面接触电阻增大。

界面结构对热电单元的力学性能及电性能的影响机制见图 5(d)。腐蚀后, n 型 Bi_2Te_3 基热电材料表面的大沟壑与 Ni 阻挡层之间形成锚固效应,直接影响了界面结合强度^[24, 33-34]。进一步腐蚀后表面沟壑出现的精细分支与 Ni 阻挡层之间形成纳米孔洞,主导了界面接触电阻。

2.4 热电器件性能

将 BT- x ($x=2, 4, 6, 8, 10$)镀 Ni 样品切割成尺寸为 $0.38 \text{ mm} \times 0.38 \text{ mm} \times 0.45 \text{ mm}$ 的热电单臂,与本课题组前期制备的 p 型 Bi_2Te_3 基热电单臂(接触电阻小于 $1 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$)组装成尺寸为 $4.7 \text{ mm} \times 4.9 \text{ mm} \times 0.88 \text{ mm}$ (28 对热电单元)的微型热电器件,如图 6(a)所示。

BT- x ($x=2, 4, 6, 8, 10$)镀 Ni 样品制备的微型热电器件的电阻测试结果如图 6(b)所示。当 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材的腐蚀时间从 2 min 延长至 10 min 时,微型热电器件的电阻从 1.84 Ω 单调增大到 1.91 Ω (图 6(b)),这与接触电阻的变化趋势一致。

BT-6 热电单元的界面结合强度最大,腐蚀时间更长则表现为过腐蚀。BT-2 热电单元的界面结合强度偏低。因此选取 BT-4 与 BT-6 微型热电器件在 20 K 温差(高温端 306 K, 低温端 286 K)下进行开路电压及输出功率测试,如图 6(c)所示。二者的输出功率均在 35 mA 时取得峰值,分别为 3.43 mW 及 3.10 mW, BT-4 微型热电器件相较于商用电镀镀层制备的同尺寸器件输出功率提升 31.92%^[18]。

表 1 比较了三种不同 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材与 Ni 阻挡层界面接触电阻及界面结合强度,本工作中

表 1 n 型 Bi_2Te_3 阻挡层的接触电阻与拉伸测试结合强度参数Table 1 Contact resistance and tensile bonding strength parameters of n-type Bi_2Te_3 barrier layers

Ref.	Contact resistance/ ($\mu\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Bonding strength/MPa	Device size/ mm^3
LIU ^[14]	<1	16	$1.8 \times 1.8 \times 2.4$
TANG ^[18]	5.31	17.62	$2 \times 2 \times 0.45$
This work (BT-4)	2.43	14.95	$2 \times 2 \times 0.45$

BT-4 热电单元兼具接触电阻偏小与结合强度较大的特点,能同时满足低成本制备及工业切割的要求。

3 结论

本工作将 n 型 Bi_2Te_3 基热电材料薄片在浓硫酸,浓硝酸,十二烷基硫酸钠的混合溶液(pH~3)中进行表面处理,随后在热电材料表面镀上 5 μm 厚的 Ni 阻挡层。腐蚀后, n 型 Bi_2Te_3 基热电材料表面的沟壑与 Ni 阻挡层之间形成锚固效应,在腐蚀时间为 6 min 时样品的结合强度高达 15.88 MPa。大沟壑进一步腐蚀形成的精细分支与 Ni 阻挡层间形成纳米孔洞,导致界面接触电阻显著增大,当腐蚀时间为 2 min 时,界面接触电阻最小,为 $2.23 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。腐蚀 4 min 的 n 型 Bi_2Te_3 基热电片材制备的微型热电器件,在 20 K 温差(高温端 306 K, 低温端 286 K)下的输出功率高达 3.43 mW,相较于商用电镀法制备的同尺寸器件输出功率提升了 31.92%。

参考文献:

- [1] CHEN W Y, SHI X L, ZOU J, *et al.* Thermoelectric coolers: progress, challenges, and opportunities. *Small Methods*, 2022, **6**(2): 2101235.
- [2] ROSENBERG Z B, WEINER N C, SHAHARIAR H, *et al.* Design of a scalable, flexible, and durable thermoelectric cooling device for soft electronics using Kirigami cut patterns. *Flexible and Printed Electronics*, 2022, **7**(1): 015002.
- [3] CUI Y J, WANG B L, WANG K F, *et al.* An analytical model to

- evaluate the fatigue crack effects on the hybrid photovoltaic-thermoelectric device. *Renewable Energy*, 2022, **182**: 923.
- [4] WU Z H, ZHANG S, LIU Z K, *et al.* Thermoelectric converter: strategies from materials to device application. *Nano Energy*, 2022, **91**: 106692.
- [5] LIU Y J, HOU S H, WANG X D, *et al.* Passive radiative cooling enables improved performance in wearable thermoelectric generators. *Small*, 2022, **18(10)**: 2106875.
- [6] YUSUF A, BALLIKAYA S. Electrical, thermomechanical and cost analyses of a low-cost thermoelectric generator. *Energy*, 2022, **241**: 122934.
- [7] TOHIDI F, HOLAGH S G, CHITSAZ A. Thermoelectric generators: a comprehensive review of characteristics and applications. *Applied Thermal Engineering*, 2022, **201(A)**: 117793.
- [8] MASOUMI S, O'SHAUGHNESSY S, PAKDEL A. Organic-based flexible thermoelectric generators: from materials to devices. *Nano Energy*, 2022, **92**: 106774.
- [9] HASAN M N, NAFEA M, NAYAN N, *et al.* Thermoelectric generator: materials and applications in wearable health monitoring sensors and internet of things devices. *Advanced Materials Technologies*, 2021: 2101203.
- [10] ZAIA E W, GORDON M P, YUAN P Y, *et al.* Progress and perspective: soft thermoelectric materials for wearable and internet-of-things applications. *Advanced Electronic Materials*, 2019, **5(11)**: 1800823.
- [11] ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 279.
- [12] CHENG J, HU X, LI Q. Influences of different barrier films on microstructures and electrical properties of Bi₂Te₃-based joints. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31(17)**: 14714.
- [13] HU X K, ZHANG S M, ZHAO F, *et al.* Thermoelectric device: contact interface and interface materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 269.
- [14] LIU W S, WANG H Z, WANG L J, *et al.* Understanding of the contact of nanostructured thermoelectric n-type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} legs for power generation applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, **1(42)**: 13093.
- [15] WEITZMAN L H. Etching bismuth telluride. USA US3073686A. 1967.
- [16] 陈良杰. 用于半导体 N/P 型致冷晶片表面电镀前处理的粗化液及相关的电镀前处理工艺. 中国 CN101701348A. 2010.
- [17] 蔡新志, 朱刘, 李德全. 碲铋基晶片的表面处理工艺. 中国 CN107723767B. 2019.
- [18] TANG H, BAI H, YANG X, *et al.* Thermal stability and interfacial structure evolution of Bi₂Te₃-based micro thermoelectric devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **896**: 163090.
- [19] GUPTA R P, MCCARTY R, SHARP J. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi₂Te₃-based thermoelectric devices. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43(6)**: 1608.
- [20] GUPTA R P, XIONG K, WHITE J B, *et al.* Low resistance Ohmic contacts to Bi₂Te₃ using Ni and Co metallization. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157(6)**: H666.
- [21] BEN KHEDIM M, CAGNON L, ANDRE E, *et al.* Contact resistance optimization for development of thermoelectric modules based on bismuth telluride nanowires. *AIP Advances*, 2021, **11(5)**: 055109.
- [22] KONG X, WEI Z, CAO L, *et al.* Controllable electrical contact resistance between Cu and oriented-Bi₂Te₃ film via interface tuning. 2017, **9(30)**: 25606.
- [23] ZHU X, CAO L, ZHU W, *et al.* Enhanced interfacial adhesion and thermal stability in bismuth telluride/nickel/copper multilayer films with low electrical contact resistance. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, **5(23)**: 1801279.
- [24] ZOU X, SARIYEV B, CHEN K, *et al.* Enhanced interfacial bonding strength between metal and polymer via synergistic effects of particle anchoring and chemical bonding. *Journal of Manufacturing Processes*, 2021, **68**: 558.
- [25] TAYLOR P J, MADDUX J R, MEISSNER G, *et al.* Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation. *Applied Physics Letters*, 2013, **103(4)**: 043902.
- [26] HILL L R. Method of bonding bismuth-containing bodies. USA US3110100A, 1963.
- [27] KAZEMI D, YAFTIAN M R, KOLEV S D. Selective extraction of Bi(III) from sulfate solutions by a poly(vinyl chloride) based polymer inclusion membrane incorporating bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid as the extractant. *Reactive & Functional Polymers*, 2021, **164**: 104935.
- [28] TERAMOTO I, TAKAYANAGI S. Dislocation etch pits on bismuth telluride crystals. *Journal of Applied Physics*, 1961, **32(1)**: 119.
- [29] CHEN K K, ZHENG Y J. Selective extracting Te from tellurium richen residue containing precious metals by H₂SO₄-H₂O₂ solutions. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2013, **37(6)**: 946.
- [30] FU S J, LI Z X, WANG S L, *et al.* Extracting tellurium from alkaline residue. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, **35(1)**: 124.
- [31] LIU B G, HUANG X J. Patents technical reviews of metallurgical extraction of bismuth. *Guangdong Chemical Industry*, 2018, **45(4)**: 111.
- [32] BOGREKCI I, DURAKBASA M N, DEMIRCIOGLU P. Comparison between 3D digital and optical microscopes for the surface measurement by computer vision. *At-Automatisierungstechnik*, 2013, **61(3)**: 195.
- [33] LEI G F, LIU Q S, PENG X X, *et al.* Experimental study on mechanical properties of fractured rock mass under different anchoring modes. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2020, **24(7)**: 931.
- [34] YUAN C, CHEN W S, PHAM T M, *et al.* New epoxy anchor for better bonding between FRP sheets and concrete. *Construction and Building Materials*, 2020, **248**: 118628.