

Bi₂Te₃ 基热电材料的湿热稳定性研究

肖娅妮¹, 吕嘉南^{1,2}, 李振明³, 刘铭扬³, 刘伟³,
任志刚⁴, 刘弘景⁴, 杨东旺¹, 鄢永高¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 纳微结构研究中心, 武汉 430070; 3. 中国电力科学研究院有限公司 储能与电工新技术研究所, 北京 100192; 4. 国网北京市电力公司电力科学研究院, 北京 100075)

摘要: Bi₂Te₃ 基化合物是目前得到广泛商业应用的热电材料, 其湿热稳定性直接影响着热电器件的服役可靠性。本工作探究了商用 n 型 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 和 p 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 热电材料存储于 85 °C, 85% RH (相对湿度) 湿热环境 600 h 期间的降解行为。在湿热处理 600 h 后, n 型 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 和 p 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 材料表面均被氧化, 反应过程分别为 Bi₂Te₃+O₂→Bi₂O₃+TeO₂ 和 Bi₂Te₃+Sb₂Te₃+O₂→Bi₂O₃+Sb₂O₃+TeO₂。氧化过程在材料内部产生了纳米级孔洞, 甚至微裂纹, 导致材料的电、热性能全面劣化。在室温时, n 型 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 材料的电导率从存储前的 9.45×10⁴ S·m⁻¹ 显著下降到 7.79×10⁴ S·m⁻¹, ZT 则从 0.97 下降至 0.79; p 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 材料的 Seebeck 系数从 243 μV·K⁻¹ 明显减小至 220 μV·K⁻¹, ZT 则从 1.24 降低到 0.97。综上所述, Bi₂Te₃ 基热电材料的湿热稳定性极差, 微型热电器件在服役过程中需要进行严格封装, 以阻止热电材料自身与环境中的水汽、空气发生复杂的氧化还原反应。

关键词: Bi₂Te₃; 热电材料; 湿热稳定性; 降解

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Hygrothermal Stability of Bi₂Te₃-based Thermoelectric Materials

XIAO Yani¹, LYU Jianan^{1,2}, LI Zhenming³, LIU Mingyang³, LIU Wei³, REN Zhigang⁴,
LIU Hongjing⁴, YANG Dongwang¹, YAN Yonggao¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Nanostructure Research Center, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. Energy Storage and Electrotechnics Department, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China; 4. SGCC Beijing Electric Power Research Institute, Beijing 100075, China)

Abstract: Bi₂Te₃-based thermoelectric (TE) materials have already been commercialized, of which the hygrothermal stability has a direct impact on the service reliability of TE devices, but is still confronted many challenges. This work investigated the degradation behavior of commercial n-type Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} and p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ TE materials during storage in 85 °C, 85% RH hygrothermal environment for 600 h. The surfaces of n-type Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} and p-type Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ TE materials were oxidized with reaction process of Bi₂Te₃+O₂→Bi₂O₃+TeO₂ and Bi₂Te₃+Sb₂Te₃+O₂→Bi₂O₃+Sb₂O₃+TeO₂, respectively. The oxidation process creates nanoscale holes and even

收稿日期: 2022-12-05; 收到修改稿日期: 2023-02-23; 网络出版日期: 2023-03-15

基金项目: 国家电网有限公司科技项目 (5500-202255482A-2-0-KJ)

The Science and Technology Program from State Grid Corporation of China (5500-202255482A-2-0-KJ)

作者简介: 肖娅妮(1999-), 女, 硕士研究生. E-mail: 303587@whut.edu.cn

XIAO Yani (1999-), female, Master candidate. E-mail: 303587@whut.edu.cn

通信作者: 杨东旺, 助理研究员. E-mail: ydongwang@whut.edu.cn; 鄢永高, 研究员. E-mail: yanyonggao@whut.edu.cn

YANG Dongwang, research assistant. E-mail: ydongwang@whut.edu.cn; YAN Yonggao, professor. E-mail: yanyonggao@whut.edu.cn

microcracks inside the material, which leads to an overall deterioration of the electrical and thermal properties. At room temperature, the electrical conductivity of the n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ material drops from $9.45 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ to $7.79 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ after exposure, and ZT decreases from 0.97 to 0.79, while Seebeck coefficient of the p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ material declines from $243 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ to $220 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, correspondingly, ZT decreases from 1.24 to 0.97. In conclusion, Bi_2Te_3 -based TE materials have extremely poor hygrothermal stability, and their corresponding micro-TE devices need to be strictly encapsulated in service to prevent complex redox reactions between the TE materials themselves and the environmental water vapor and air.

Key words: Bi_2Te_3 ; thermoelectric material; hygrothermal stability; degradation

热电器件能相互转换热能和电能, 具有绿色无污染、无机械振动、体积小、重量轻等优点, 在物联网、智能可穿戴电子设备和 5G 移动通信等领域扮演越来越关键的角色^[1-5]。例如, 对于高功耗的电子设备而言, 续航时间短, 热电器件能利用温差收集环境能量转换成电能, 有望替代传统的化学电池, 延长续航时间^[6-10]; 对于 5G 光通讯模块而言, 微型热电器件可以作为制冷芯片精确控制内部激光器的工作温度^[11-13]。

目前, 室温区的 Bi_2Te_3 基热电器件得到了广泛应用^[14-16]。由于热电器件的服役与温度场密切相关, 研究者对其热稳定性进行了大量探索^[17-21]。Jiang 等^[22-23]发现 p 型 $\text{Bi}_{0.44}\text{Sb}_{1.56}\text{Te}_3$ 块体在 473 K 的工作温度下服役时性能保持稳定。当工作温度超过 523 K 时, 块体材料的热电性能明显下降。Hu 等^[24]研究了 n 型区熔 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$ 合金在不同温度使用不同时间的热稳定性。当 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$ 铸锭在 623 K 以上服役时, Te 和 Se 挥发导致空位缺陷增多, 体积出现膨胀, 造成热电性能劣化。Tang 等^[25]研究了 Bi_2Te_3 基微型热电器件的热稳定性。器件在 423 K 下退火 42 d 后, Ni 阻挡层和 p 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 基材料的界面形成了 3 μm 厚的 Ni-Te 扩散层, Ni 阻挡层和 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 基材料的界面则出现微裂纹。当温度梯度为 20 K 时, p 和 n 材料与 Ni 阻挡层之间的界面接触电阻增大, 使微型热电器件的输出功率从 2.60 mW 下降到 2.48 mW。

尽管关于 Bi_2Te_3 基热电器件的热稳定性研究较多, 但是器件的湿热稳定性, 特别是微型器件的湿热稳定性却鲜有报道^[26-31]。 Bi_2Te_3 基热电器件一般由上下陶瓷基板、铜电极、阻挡层和 n、p 型 Bi_2Te_3 基热电材料组成。基于 Peltier 效应, 热电器件在通电以后, 基板上、下表面分别制冷和制热。这个过程存在冷凝水, 器件不可避免地会在湿热环境下服役。除此之外, 空气中的水汽或冷凝水也可能对热电器件的各个部件产生腐蚀, 甚至导致热电器件在工作时断路或短路。因此, 研究 Bi_2Te_3 基热电器件

的湿热稳定性并阐述其降解行为对于实现 Bi_2Te_3 基热电器件在非气密甚至高温高湿环境中的应用具有重要意义。本工作以商用 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 热电材料为研究对象, 通过探究其存储于 85 $^\circ\text{C}$, 85% RH 湿热环境 600 h 期间材料热电性能和表面化学成分、结构的演化规律, 以揭示材料的湿热稳定性和降解行为。

1 实验方法

将商用 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 热电器件用电火花线切割机切割成若干 3 mm \times 3 mm \times 10 mm、8 mm \times 8 mm \times 1.5 mm 和 8 mm \times 8 mm \times 1 mm 的块体, 便于后续热电性能的测试。用 2.7 μm 尺寸磨料(5000 目)的砂纸打磨块体和剩余边角料表面, 超声清洗, 干燥后将一部分材料置于恒温恒湿试验机中进行老化。光电器件的可靠性测试按照美国军用标准 Mil-Std 833 和 Telcordia GR-468-CORE 进行。该标准规定, 将器件在 85 $^\circ\text{C}$, 85% RH 湿热环境储存 500 h, 内阻变化率不超过 5%, 则表明其光电器件具有高的湿热稳定性。据我们所知, 微型热电器件还没有相关的行业标准, 考虑到微型热电器件是 5G 光模块中精确温控的唯一解决方案, 微型热电器件的湿热稳定性评估可以参照光电器件的相关行业标准执行。具体地, 在实验中将材料服役条件设定为 85 $^\circ\text{C}$, 85% RH, 存储时间为 0、200、400 和 600 h。

材料成分测试、结构表征及热电性能测试过程参见补充材料。

2 结果与讨论

2.1 材料电热输运性质

表 1 是 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在 85 $^\circ\text{C}$, 85% RH 处理 600 h 前后的室温热电

性能。对于 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料, 湿热环境处理后室温电导率 σ 从 $9.45 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 下降至 $7.79 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (表 1 和图 S1(a)), Seebeck 系数则几乎不变(表 1 和图 S1(b))。尽管室温载流子浓度 n 略有增大 ($1.25 \times 10^{19} \rightarrow 1.32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (表 1 和图 S1(c)), 载流子迁移率 μ 则显著下降 ($470 \rightarrow 369 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) (表 1 和图 S1(c)), 这是造成电导率劣化的原因。经过计算, 材料功率因子从 $4.54 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 降低至 $3.90 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 幅度达 14%(表 1 和图 S1(d))。材料热导率 κ 则略有增大 ($1.40 \rightarrow 1.48 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (表 1 和图 S1(e))。由于材料在湿热环境处理后电输运和热输运性能同时劣化, 热电优值 ZT 从 0.97 显著降低至 0.79, 幅度达 19%(表 1 和图 S1(f))。

p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料则表现出不同的变化规律。湿热环境处理 600 h 后, 材料的室温电导率 σ 略有降低 ($9.12 \times 10^4 \rightarrow 8.69 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) (表 1 和图 S2(a)), Seebeck 系数则显著下降 ($243 \rightarrow 220 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$) (表 1 和图 S2(b))。电导率变化不明显的原因在于材料的室温载流子浓度 n ($1.52 \times 10^{19} \rightarrow 1.47 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) (表 1 和图 S2(c)) 及载流子迁移率 μ ($375 \rightarrow 370 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) 均微弱降低(表 1 和图 S2(c)), Seebeck 系数显著劣化则可能与其微结构变化有关。经过计算, 材料的室温功率因子 PF 从 $5.41 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 显著降低至 $4.21 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (表 1

表 1 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在湿热环境(85 °C, 85% RH)存储 600 h 前后的室温热电性能

Table 1 Room temperature thermoelectric performance of n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ and p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ materials before and after storage in hygrothermal environment (85 °C, 85% RH) for 600 h

Parameter at	n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$		p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	
	0 h	600 h	0 h	600 h
$\sigma / (\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$	9.45	7.79	9.12	8.69
$S / (\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1})$	219	224	243	220
$n / (\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	1.25	1.32	1.52	1.47
$\mu / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	470	369	375	370
$\text{PF} / (\text{mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$	4.54	3.90	5.41	4.21
$\kappa / (\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	1.40	1.48	1.31	1.29
ZT	0.97	0.79	1.24	0.97

和图 S2(d))。材料的室温热导率 κ 则略有降低 ($1.31 \rightarrow 1.29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) (表 1 和图 S2(e)), 最终 ZT 从 1.24 降低至 0.97, 幅度达 22%(表 1 和图 S2(f))。

2.2 材料表面相组成

为了探究 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 与 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料存储于 85 °C, 85% RH 湿热环境下热电输运性能演变的原因, 详细分析了块体材料表面的物相组成演变过程。图 1(a1, b1) 分别是 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料存储在湿热环境中的 XRD

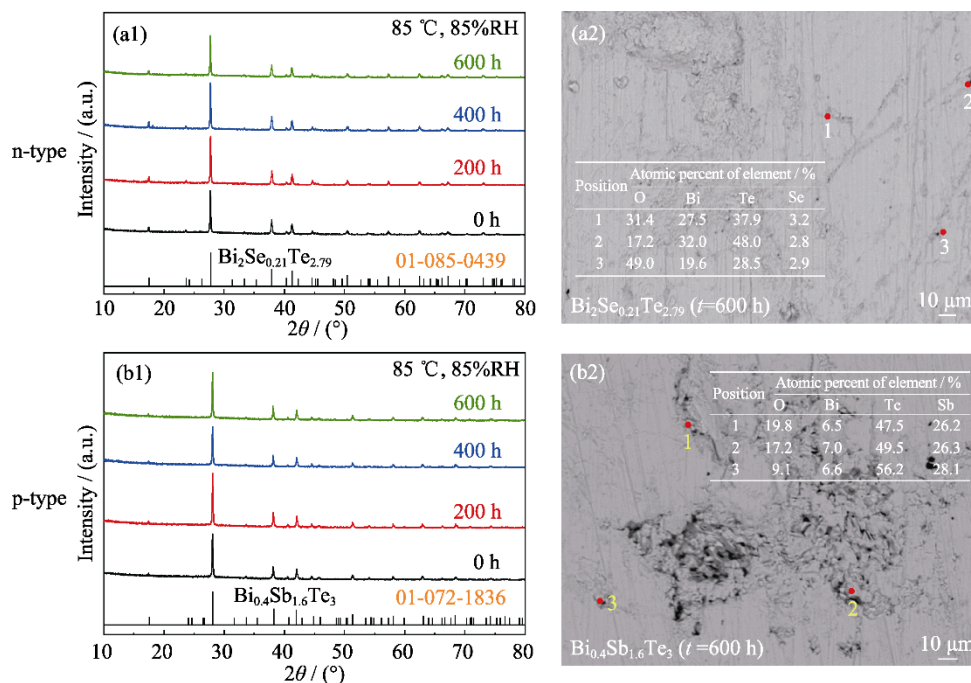


图 1 (a1, b1) 在湿热环境存储不同时间后材料的 XRD 谱图及(a2, b2) 存储 600 h 后材料的表面 EDS 能谱

Fig. 1 (a1, b1) XRD patterns of samples after storage in hygrothermal environment for different time with (a2, b2) EDS results of material surface after storage in hygrothermal environment for 600 h

(a1, a2) n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$; (b1, b2) p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$

谱图。随着存储时间延长, 两种材料的 XRD 谱图均未发生显著变化。

考虑到 XRD 方法可能探测精度不足, 无法直观反映材料在湿热处理过程中物相的变化。因此, 进一步使用电子探针微区分析(EPMA)技术探究了材料湿热处理 600 h 后表面的能量色散谱图(EDS), 结果如图 1(a2, b2)所示。n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 块体材料表面的 O 元素平均原子含量分别高达 32.5% 和 15.4%。由此可见, n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在 85 °C, 85% RH 湿热环境存储的过程中均发生了显著氧化。

图 2(a1~b1, a2~b2)分别为 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料在 85 °C, 85% RH 湿热环境存储 600 h 前后的 Bi 和 Te 元素的光电子能谱(XPS)。其中, 图 2(a1, a2)中位于 157.5 和 162.8 eV 的特征峰分别归属于 Bi_2Te_3 的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$, 158.8 和 164.1 eV 位置的特征峰分别与 Bi_2O_3 的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 一致; 图 2(b1, b2)中位于 572.1 和 582.4 eV 的特征峰分别归属于 Bi_2Te_3 中的 $\text{Te}3d_{5/2}$ 和 $\text{Te}3d_{3/2}$, 位于 575.8 和 586.3 eV 处的特征峰分别与 TeO_2 的 $\text{Te}3d_{5/2}$ 和 $\text{Te}3d_{3/2}$ 吻合^[26,28-29,32-33]。在湿热环境中存储后, 材料表面的 XPS 谱图中氧化物 Bi_2O_3 和 TeO_2 特征峰相对强度显著增大, 意味着材料表面湿热腐蚀明显。

图 3(a1~c1, a2~c2)是 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在 85 °C, 85% RH 湿热环境存储 600 h 前后 Bi、Te、Sb

和 O 元素的 XPS 精细谱图。图 3(a1, a2)中 157.6 与 162.9 eV 位置的结合能峰对应 Bi-Te 键, 159.1 与 164.4 eV 位置的结合能峰对应 Bi_2O_3 的 $\text{Bi}4f_{7/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{5/2}$ ^[26-27,29,34-35]。图 3(b1, b2)中位于 572.6 和 582.8 eV 的特征峰与 Bi_2Te_3 中的 $\text{Te}3d_{5/2}$ 和 $\text{Te}3d_{3/2}$ 吻合, 位于 576.4 和 586.8 eV 的特征峰说明表面存在氧化物 TeO_2 ^[26-27,29,34-35]。图 3(c1, c2)中位于 528.7 和 538.2 eV 的特征峰对应于 Sb_2Te_3 的 $\text{Sb}3d_{5/2}$ 和 $\text{Sb}3d_{3/2}$, 位于 530.6 和 539.8 eV 的特征峰归因于 Sb-O 键合^[26-27,29,34-35]。从上述 XPS 谱图可以看出, 与 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料相比, p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在湿热环境存储 600 h 后各个元素的氧化峰面积占比显著增大, 表明其更容易氧化。

上述 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 块体材料的成分分析结果表明, n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料在湿热处理 600 h 后生成了氧化物 Bi_2O_3 和 TeO_2 ; p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 块体材料在湿热处理后生成了氧化物 Bi_2O_3 、 TeO_2 和 Sb_2O_3 , 这与 $\text{Mg}_{3.19}\text{Y}_{0.01}\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$ 材料的湿湿降解行为显著不同^[36]。材料表面的氧化反应方程式可总结如下:

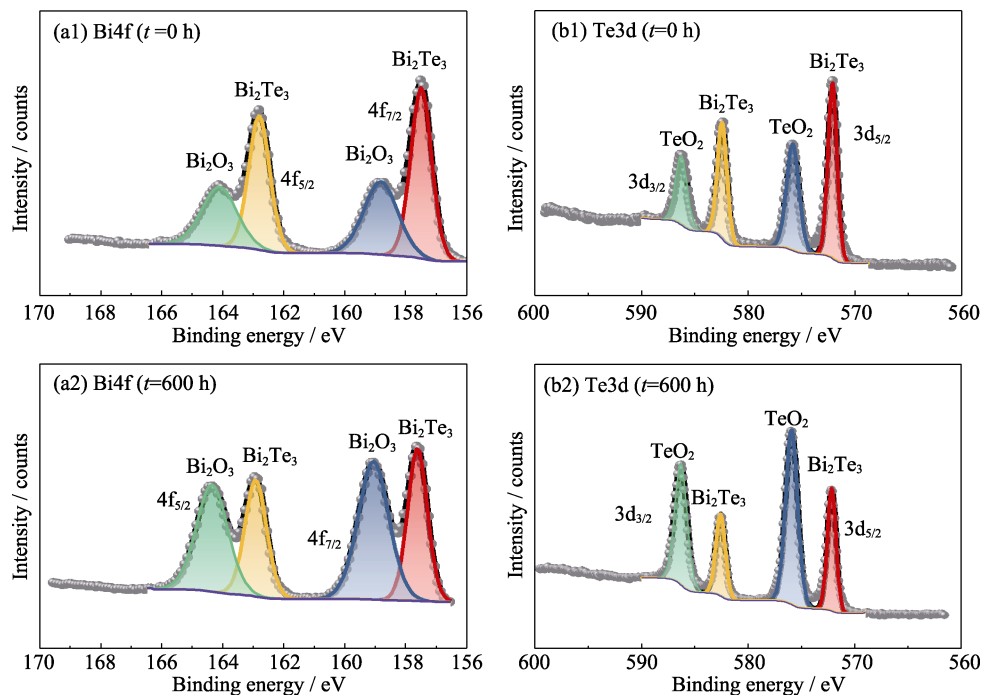
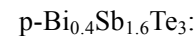
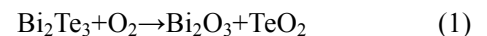
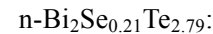


图 2 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料在湿热环境存储 600 h(a1~b1)前(a2~b2)后的表面 XPS 谱图
Fig. 2 Surface XPS spectra of n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ material (a1~b1) before and (a2~b2) after storage in hydrothermal environment for 600 h
(a1, a2) Bi4f; (b1, b2) Te3d

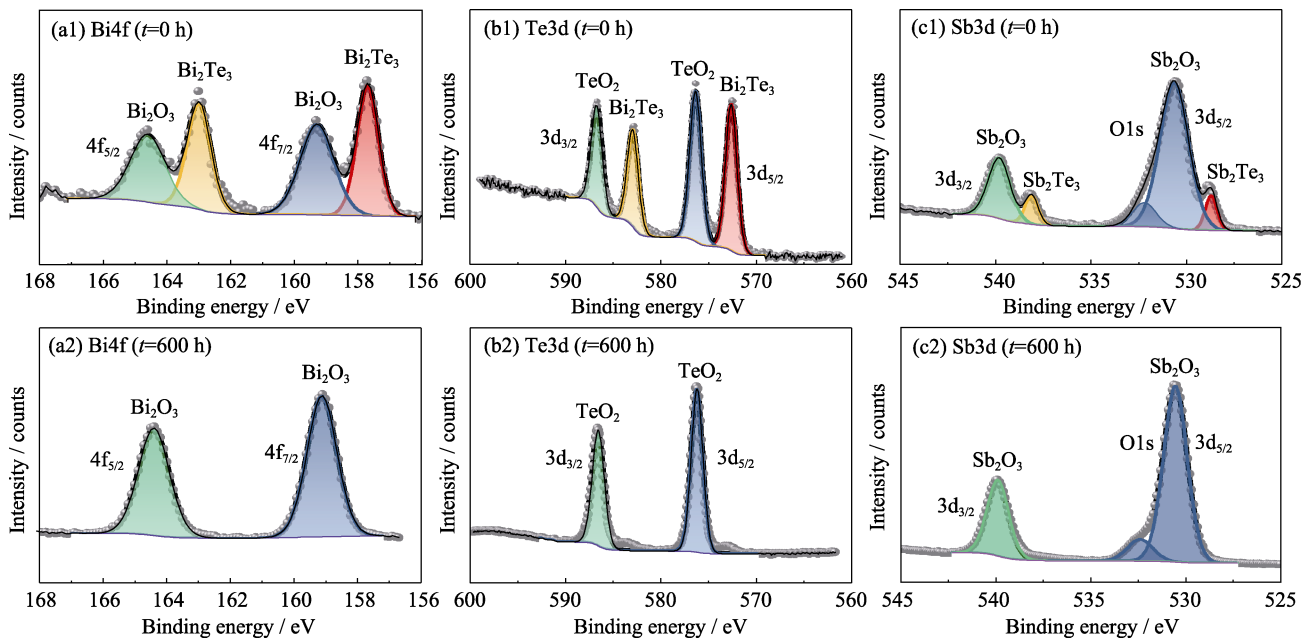


图 3 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在湿热环境存储 600 h(a1~c1)前(a2~c2)后的表面 XPS 谱图
Fig. 3 Surface XPS spectra of p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ material (a1-c1) before and (a2-c2) after storage in hydrothermal environment for 600 h
(a1, a2) Bi4f; (b1, b2) Te3d; (c1, c2) Sb3d

2.3 材料表面结构

为了更好地揭示材料的湿热降解行为, 采用场发射电子显微镜 FESEM 观测 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料的表面微观形貌(图 4 及图 S3)。在湿热环境中处理前, n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料表面均较为平坦, 砂纸打磨划痕清晰可见(图 4(a1, b1))。在 85°C , 85% RH 条件中处理 600 h 后, n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料表面已看不到明显的划痕损伤层, 部分层状晶粒裸露, 产生明显

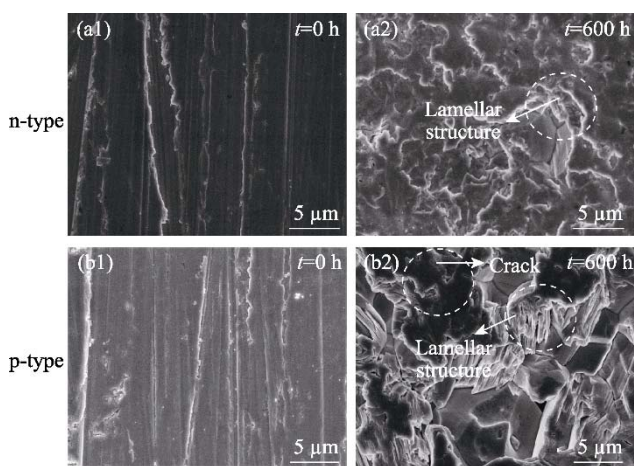


图 4 (a1, a2) n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和(b1, b2) p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在湿热环境存储 600 h(a1, b1)前(a2, b2)后的 FESEM 照片

Fig. 4 FESEM images of (a1, a2) n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ and (b1, b2) p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ material (a1, b1) before and (a2, b2) after storage in hydrothermal environment for 600 h

的凹坑(图 4(a2)); p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料表面不仅裸露出大量的内部层状结构晶粒, 且出现大量裂纹(图 4(b2))。由此可见, 湿热环境对 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料造成的结构破坏显著。这是导致电热输运性能全面劣化(表 1)的原因。微型热电器件粒子尺寸小, 材料表面占比大, 因此其在湿热环境中服役将遭受更大影响。

进一步采用 TEM 表征 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在 85°C , 85% RH 环境下存储 600 h 后的精细微结构, 如图 5 所示。n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料表面生成的氧化层厚度约为 500 nm, 且存在大量 $\sim\phi 10$ nm 的纳米孔洞和裂痕(图 5(a))。图 5(b1~b4)分别为 O、Bi、Te 及 Se 元素的面扫描结果, 可以看出, Bi 和 Se 元素分布较为均匀, Te 缺失区域与 O 富集区域对应, 说明 O 优先进入 Te 晶格位置。图 5(c)为图 5(a)中方框区域的高分辨照片(HRTEM), 基体为 Bi_2Te_3 相, 晶格间距 $d=0.331$ nm 对应(221)晶面; 第二相为 Bi_2O_3 , 晶格间距 $d=0.3381$ nm 对应(1 $\bar{1}$ 1)晶面, 且两相之间没有明显的过渡层。从反傅里叶变换图(IFFT)(图 5(d))可见, 生成的 Bi_2O_3 相导致了大量位错。位错可强烈散射载流子, 造成 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料的载流子迁移率显著降低, 导致电导率下降。此外, Bi_2O_3 具有电绝缘特征, 这将进一步导致 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料的电导率严重劣化^[37-38]。

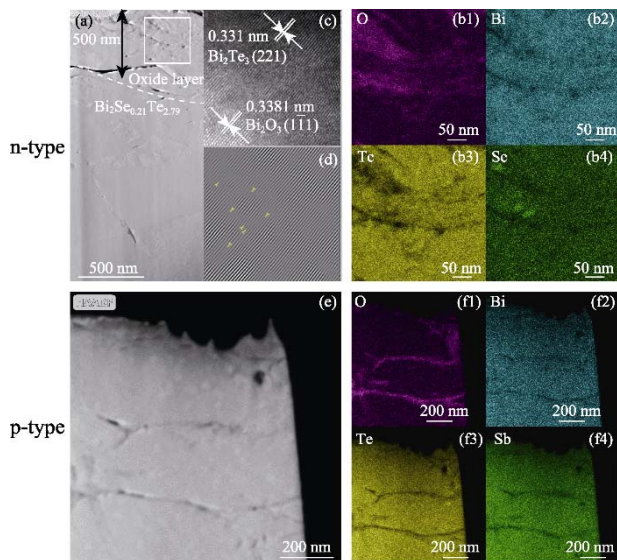


图 5 (a) 湿热环境存储 600 h 的 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料靠近表面区域的 TEM 照片; (b) 图(a)中方框区域的元素面分布图谱; (c) 图(a)中方框区域的 HRTEM 照片; (d) 图(c)的 IFFT 图; 湿热环境存储 600 h 的 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料靠近表面的 (e) HAADF-STEM 照片和 (f) 元素面分布图谱

Fig. 5 (a) TEM image of the area close to the surface of n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ material exposed to hydrothermal environment for 600 h; (b) elemental surface distribution profiles of the square region in (a); (c) HRTEM image of the square region in (a); (d) IFFT image of (c); (e) HAADF-STEM image of the area close to the surface of p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ material exposed to hydrothermal environment and (f) its elemental surface distribution profiles of the region (b1, f1) O; (b2, f2) Bi; (b3, f3) Te; (b4) Se; (f4) Sb

图 5(e) 是 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在湿热环境下存储 600 h 后靠近表面区域的高角度环形暗场像扫描透射电镜(HAADF-STEM)照片, 材料表面区域出现了明显的微裂纹。XPS 结果表明 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料比 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料更容易氧化(图 2 和图 3), 但是 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料表面 O 元素摩尔含量低于 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料(图 1(a2, b2)), 这是由于 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料中 O 元素在腐蚀过程中进入了材料内部所致, 因此 Bi、Te 和 Sb 元素分布均匀, O 元素则富集在微裂纹区域, 呈现条带状(图 5(f1~f4))。这样复杂的微结构是导致 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料电导率及 Seebeck 系数全面劣化的原因。

3 结论

本文探究了 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料存储于 $85\text{ }^\circ\text{C}$, 85% RH 环境下的湿热稳定性。研究发现:

1) n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料在存储 600 h 后, 表

面形成了厚度约为 500 nm 的 Bi_2O_3 和 TeO_2 氧化物层。 Bi_2O_3 具有电绝缘特征, 造成电导率下降。并且材料内部产生了大量纳米孔洞、裂纹和位错, 导致载流子发生强烈散射。因此, 材料室温 σ 从 $9.45 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 显著下降到 $7.79 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, ZT 从 0.97 下降至 0.79。

2) p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在存储 600 h 后, 材料表面形成了 Bi_2O_3 、 TeO_2 和 Sb_2O_3 氧化物富集区, 呈带状, 同时产生大量微裂纹。p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料比 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 材料更容易氧化, O 元素在腐蚀过程中进入了材料内部。复杂的微结构导致材料室温 Seebeck 系数从 $243 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 明显减小到 $220 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, ZT 则从 1.24 降低到 0.97。

综上所述, Bi_2Te_3 基热电材料的湿热稳定性极差, 微型热电器件在服役过程中需要进行严格封装, 以阻止热电材料自身与环境中的水汽、空气发生复杂的氧化还原反应。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20220736> 查看。

参考文献:

- [1] CORNETT J, CHEN B, HAIDAR S, *et al.* Fabrication and characterization of Bi_2Te_3 -based chip-scale thermoelectric energy harvesting devices. *Journal of Electronic Materials*, 2016, **46**(5): 2844.
- [2] LIU C, ZHAO K, FAN Y, *et al.* A flexible thermoelectric film based on Bi_2Te_3 for wearable applications. *Functional Materials Letters*, 2021, **15**(1): 2251005.
- [3] NOZARIASBMARZ A, DYCUS J H, CABRAL M J, *et al.* Efficient self-powered wearable electronic systems enabled by microwave processed thermoelectric materials. *Applied Energy*, 2021, **283**: 116211.
- [4] HOU C C, VAN TOAN N, ONO T. High density micro-thermoelectric generator based on electrodeposition of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 . 2022 IEEE 35th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems Conference (MEMS), Tokyo, 2022: 600–603.
- [5] YAN Q, KANATZIDIS M G. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices. *Nature Materials*, 2022, **21**(5): 503.
- [6] YUAN X, L Z, SHAO Y, *et al.* Bi_2Te_3 -based wearable thermoelectric generator with high power density: from structure design to application. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, **10**: 6456.
- [7] FRANCIOSO L, DE PASCALI C, FARELLA I, *et al.* Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(6): 3239.
- [8] LU Z, ZHANG H, MAO C, *et al.* Silk fabric-based wearable thermoelectric generator for energy harvesting from the human body. *Applied Energy*, 2016, **164**: 57.
- [9] WANG Y, SHI Y, MEI D, *et al.* Wearable thermoelectric generator

- to harvest body heat for powering a miniaturized accelerometer. *Applied Energy*, 2018, **215**: 690.
- [10] ZOU Q, SHANG H, HUANG D, *et al.* Bi₂Te₃-based flexible thermoelectric generator for wearable electronics. *Applied Physics Letters*, 2022, **120**(2): 023903.
- [11] YOU H, LI Z, SHAO Y, *et al.* Flexible Bi₂Te₃-based thermoelectric generator with an ultra-high power density. *Applied Thermal Engineering* 2022, **202**: 117818.
- [12] XU Z, YANG D, YUAN X, *et al.* Objective evaluation of wearable thermoelectric generator: from platform building to performance verification. *Review of Scientific Instruments*, 2022, **93**(4): 045105.
- [13] HENDRICKS T J, KARRI N K. Micro- and nano-technology: a critical design key in advanced thermoelectric cooling systems. *Journal of Electronic Materials*, 2009, **38**(7): 1257.
- [14] TANG X, LI Z, LIU W, *et al.* A comprehensive review on Bi₂Te₃-based thin films: thermoelectrics and beyond. *Interdisciplinary Materials*, 2022, **1**(1): 88.
- [15] MAMUR H, BHUIYAN M R A, KORKMAZ F, *et al.* A review on bismuth telluride (Bi₂Te₃) nanostructure for thermoelectric applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**: 4159.
- [16] ZHU W, WEI P, ZHANG J, *et al.* Fabrication and excellent performances of bismuth telluride-based thermoelectric devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(10): 12276.
- [17] LIN Y, WU X, LI Y, *et al.* Revealing multi-stage growth mechanism of Kirkendall voids at electrode interfaces of Bi₂Te₃-based thermoelectric devices with *in-situ* TEM technique. *Nano Energy*, 2022, **102**: 107736.
- [18] TASHIRO M, SUKENAGA S, IKEMOTO K, *et al.* Interfacial reactions between pure Cu, Ni, and Ni-Cu alloys and p-type Bi₂Te₃ bulk thermoelectric material. *Journal of Materials Science*, 2021, **56**(29): 16545.
- [19] CHEN L, BAI S, SHI X, *et al.* High temperature interfacial stability of Fe/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ thermoelectric elements. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(2): 197.
- [20] ZHENG Y, TAN X Y, WAN X, *et al.* Thermal stability and mechanical response of Bi₂Te₃-based materials for thermoelectric applications. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **3**(3): 2078.
- [21] LIN C F, HAU N Y, HUANG Y T, *et al.* Synergetic effect of Bi₂Te₃ alloys and electrodeposition of Ni for interfacial reactions at solder/Ni/Bi₂Te₃ joints. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **708**: 220.
- [22] JIANG C, FAN X A, HU J, *et al.* Thermal stability of zone melting p-type (Bi, Sb)₂Te₃ ingots and comparison with the corresponding powder metallurgy samples. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **47**(7): 4038.
- [23] JIANG C, FAN X A, FENG B, *et al.* Thermal stability of p-type polycrystalline Bi₂Te₃-based bulks for the application on thermoelectric power generation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **692**: 885.
- [24] HU X, FAN X A, JIANG C, *et al.* Thermal stability of n-type zone-melting Bi₂(Te, Se)₃ alloys for thermoelectric generation. *Materials Research Express*, 2018, **6**(3): 035907.
- [25] TANG H, HUI B, YANG X, *et al.* Thermal stability and interfacial structure evolution of Bi₂Te₃-based micro thermoelectric devices. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **896**: 163090.
- [26] ARUN P, TYAGI P, VEDESHWAR, *et al.* Ageing effect of Sb₂Te₃ thin films ageing effect of Sb₂Te₃ thin films. *Physica B: Condensed Matter*, 2001, **307**: 105.
- [27] BANDO H, KOIZUMI K, OIKAWA Y, *et al.* The time-dependent process of oxidation of the surface of Bi₂Te₃ studied by X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, **12**: 5607.
- [28] GUO J H, QIU F, ZHANG Y, *et al.* Surface oxidation properties in a topological insulator Bi₂Te₃ film. *Chinese Physics Letters*, 2013, **30**: 106801.
- [29] MUSIC D, CHANG K, SCHMIDT P, *et al.* On atomic mechanisms governing the oxidation of Bi₂Te₃. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2017, **29**: 485705.
- [30] SIROTINA A P, CALLAERT C, VOLYKHOV A A, *et al.* Mechanistic studies of gas reactions with multicomponent solids: what can we learn by combining NAP XPS and atomic resolution STEM/EDX? *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123**: 26201.
- [31] THOMAS C R, VALLON M K, FRITH M G, *et al.* Surface oxidation of Bi₂(Te,Se)₃ topological insulators depends on cleavage accuracy. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**: 35.
- [32] QU Q, LIU B, LIANG J, *et al.* Expediting hydrogen evolution through topological surface states on Bi₂Te₃. *ACS Catalysis*, 2020, **10**: 1656.
- [33] SHARMA P A, OHTA T, BRUMBACH M T, *et al.* *Ex Situ* photoelectron emission microscopy of polycrystalline bismuth and antimony telluride surfaces exposed to ambient oxidation. *Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**: 18218.
- [34] LU B, HU S, LI W E, *et al.* Preparation and characterization of Sb₂Te₃ thin films by coevaporation. *International Journal of Photoenergy*, 2010, **4**: 476589.
- [35] NORIMASA O, KUROKAWA T, EGUCHI R, *et al.* Evaluation of thermoelectric performance of Bi₂Te₃ films as a function of temperature increase rate during heat treatment. *Coatings*, 2021, **11**(1): 38.
- [36] LI A, NAN P, WANG Y, *et al.* Chemical stability and degradation mechanism of Mg₃Sb₂-Bi thermoelectrics towards room-temperature applications. *Acta Materialia*, 2022, **239**: 118301.
- [37] ZHAO Y, BURDA C. Chemical synthesis of Bi_(0.5)Sb_(1.5)Te₃ nanocrystals and their surface oxidation properties. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**(6): 1259.
- [38] JEONG K, PARK D, MAENG I, *et al.* Modulation of optoelectronic properties of the Bi₂Te₃ nanowire by controlling the formation of selective surface oxidation. *Applied Surface Science*, 2021, **548**: 149069.

补充材料:

Bi₂Te₃ 基热电材料的湿热稳定性研究

肖娅妮¹, 吕嘉南^{1,2}, 李振明³, 刘铭扬³, 刘伟³, 任志刚⁴,
刘弘景⁴, 杨东旺¹, 鄢永高¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 武汉理工大学 纳微结构研究中心, 武汉 430070; 3. 中国电力科学研究院有限公司 储能与电工新技术研究所, 北京 100192; 4. 国网北京市电力公司电力科学研究院, 北京 100075)

材料热电性能测试

采用 ZEM(ZEM-3, ULVAC-RIKO, 日本), 通过四探针法在高纯 He 气氛下测得商用 n 型 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 和 p 型 Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te₃ 热电材料在 25~250 °C 区间内的电导率和 Seebeck 系数; 根据公式 $\kappa = DC_p\rho$ 计算得到热导率 κ , 其中, 通过激光热导仪 LFA(LFA-457, Netzsch, 德国)在高纯 Ar 气氛下测得热扩散系数 D , 用杜隆-珀蒂定律计算热容 C_p , 用阿基米德法测量密度 ρ ; 利用高温 Hall 效应测量仪 (Lake Shore8404, Lake shore, 美国)测量材料室温下的霍尔系数(R_H), 然后根据 $n=1/eR_H$ 计算载流子浓度(n). 根据 $\mu=R_H=\sigma R_H$ 和室温电导率 σ , 计算载流子迁移率 μ .

材料成分测试及结构表征

利用 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD, Empyrean, PANalytical, CuK α)测试样品的物相变化; 利用 X 射线光电子能谱仪(X-ray Photoelectron Spectrometer, XPS, ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher, 美国)分析样品表面的元素价态; 利用光学显微镜(高清视频显微镜, FINIAL, FZ0745CD, 中国)观察样品的宏观形貌; 利用场发射扫描电子显微镜(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, SU8000, Hitachi, 日本)观测样品的表面微观形貌; 利用 EPMA(Electron Probe Micro Analysis, EPMA, BRUKER, XFlash6160, 德国)分析块体样品表面的 EDS 能谱; 采用扫描透射电子显微镜(Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM, Talos F200S, Thermo Fisher, 美国)表征样品表面精细微观形貌。

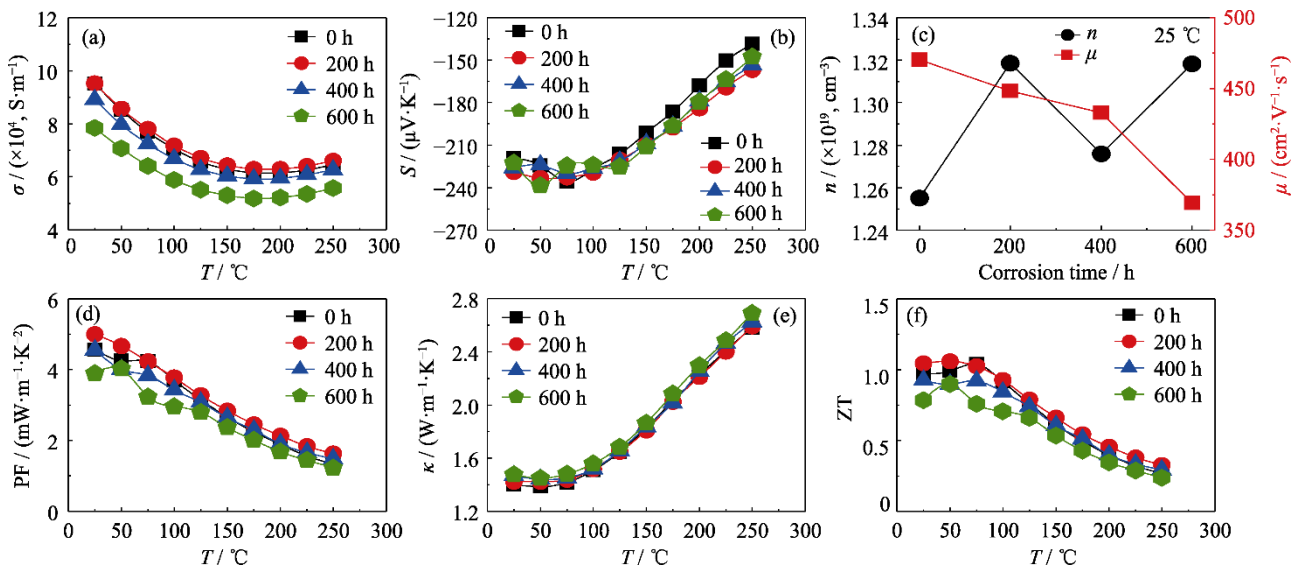
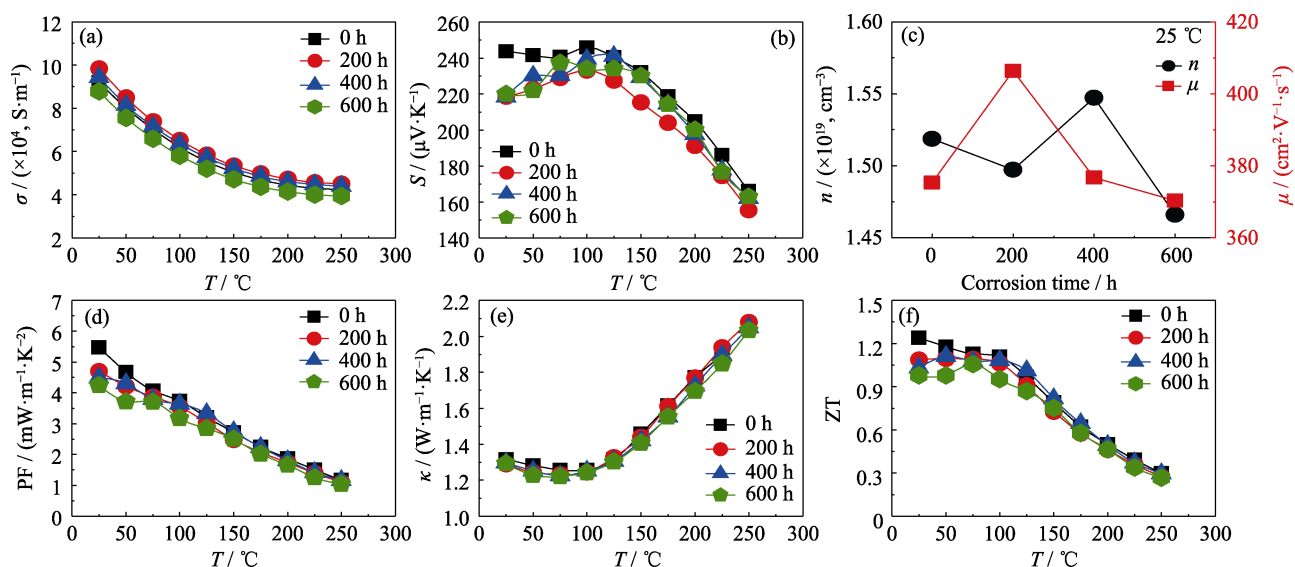


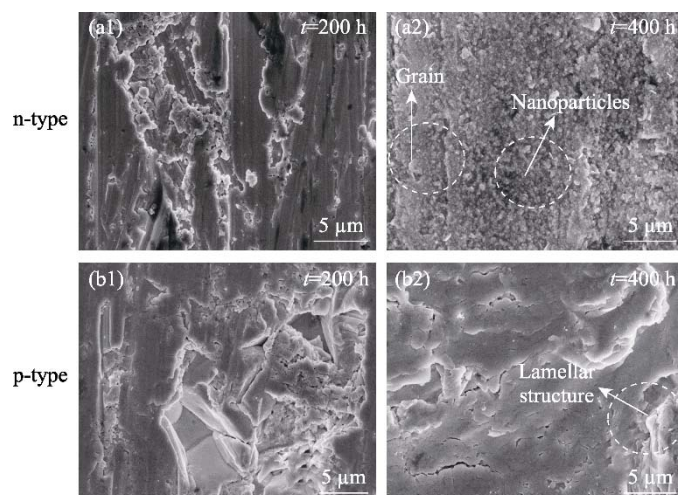
图 S1 湿热环境(85 °C, 85% RH)条件下 n 型 Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} 的热电性能

Fig. S1 Thermoelectric performance of n-type Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} in hydrothermal environment (85 °C, 85% RH)

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Room temperature carrier concentration and carrier mobility;
(d) Power factor; (e) Thermal conductivity; (f) ZT

图 S2 湿热环境(85 °C, 85% RH)条件下 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 的热电性能Fig. S2 Thermoelectric performance of p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ in hydrothermal environment (85 °C, 85% RH)

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Room temperature carrier concentration and carrier mobility; (d) Power factor; (e) Thermal conductivity; (f) ZT

图 S3 n 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 材料在湿热环境存储不同时间的 FESEM 照片Fig. S3 FESEM images of samples exposed to hydrothermal environment for different time
n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$: (a1) 200 h; (a2) 400 h; p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$: (b1) 200 h; (b2) 400 h