科学通报 2025 年 第 70 卷 第 4-5 期: 468 ~ 470
亮点述评
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

缺陷赋予Bi_2Te_3晶体热电材料优异的室温塑性

常诚*, 赵立东*

北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191

* 联系人, E-mail: changchengcc@buaa.edu.cn; zhaolidong@buaa.edu.cn

Defects enable exceptional room-temperature plasticity in Bi_2Te_3 bulk crystals

Cheng Chang* & Li-Dong Zhao*

School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China

* Corresponding authors, E-mail: changchengcc@buaa.edu.cn; zhaolidong@buaa.edu.cn

doi: 10.1360/TB-2024-1390

半导体材料是电子信息产业的材料基础, 半导体的高迁移率和高稳定性是被广泛关注的关键性能指标. 近年来, 随着智能穿戴设备的迅速发展, 半导体材料面临着新的属性要求, 例如柔性和塑性(柔性指材料受力易变形, 外力去除后能恢复原状; 塑性指材料受力后产生永久性变形). 然而, 传统半导体材料通常具有脆性, 在室温下的变形应变通常低于1%, 这一特性显著限制了它们在柔性电子领域的应用潜力.

热电技术是一种能够实现热能与电能相互转换的新能源技术, 在可穿戴设备的供电和制冷等方面具有重要应用[1], 因此对柔塑性材料的需求同样强烈. 为了制造出柔性热电器件, 研究人员开发了基于有机高分子或纳米材料的薄膜器件[2,3], 以及利用柔性电极材料构筑热电器件[4], 但这类器件在建立大温差方面面临挑战. 近年来, 科研人员另辟蹊径, 开发出一系列塑性无机半导体. 但是, 这些材料种类有限, 且其室温热电性能仍然远低于传统脆性热电材料[5,6]. 因此, 开发高性能的塑性块体热电材料依然是一个充满挑战的研究课题.

近日, 中国科学院上海硅酸盐研究所陈立东院士、史迅研究员和仇鹏飞研究员等人在传统的脆性高性能热电材料Bi_2Te_3[7]中发现了脆性到塑性的转变. 他们发现, 通过反位缺陷引入高密度、多样化的微结构, 能够显著改善Bi_2Te_3的塑性, 并获得了不错的热电性能. 这种策略不仅为塑性无机半导体材料的开发提供了新思路, 还为推动可穿戴热电材料的应用奠定了基础, 相关研究结果发表于*Science*[8].

通常来说, 高密度、多样化的微观结构(例如位错、堆垛层错、孪晶、相界面和扭曲界面)的存在可以有效地耗散施加于材料的应力, 从而阻碍裂纹的扩展. 正是这些微观结构使金属表现出优异的塑性. 但是, 无机半导体中由于离子或方向性共价键的存在, 在机械加载下很难形成高密度、多样化的微观结构, 使得无机半导体晶体通常表现出较差的塑性, 如图1(a)所示. 如果能将高密度、多样化的微观结构引入到无机半导体中, 有望实现无机半导体脆性到塑性的转变, 如图1(b)所示.

对于Bi_2Te_3材料, 其晶体中的反位缺陷形成能量较低, 通过相互聚集可在晶体中形成高密度、多样化的微结构. 这种缺陷在晶体中的聚集和迁移可以诱导出各种微观结构, 从而会改变材料的力学行为. 当Bi:Te的化学计量比接近2:3时, Bi_{Te}和Te_{Bi}反位缺陷的形成能接近, 很容易共存. 研究人员通过温度梯度法生长了Bi_2Te_3单晶, 减少高温下Te的蒸发, 从而获得接近化学计量2:3的材料, 促进反位缺陷的形成. 利用扫描透射电子显微镜, 研究人员观察到Bi_2Te_3晶体中出现了丰富的微结构缺陷, 解释了Bi_2Te_3在室温下表现出卓越塑性的原因. 在三点法测试中, Bi_2Te_3单晶能够承受超过20%的应变, 而在压缩测试中则能承受约80%的应变, 这些性能远高于传统的Bi_2Te_3多晶(通常小于3%), 如图1(c)所示.

除了优异的塑性外, 富缺陷的Bi_2Te_3晶体依然展现出优异的热电性能. 结果表明, 塑性Bi_2Te_3单晶在室温下表现出良好的塞贝克系数和电导率, 其功率因子在300 K时达到

引用格式: 常诚, 赵立东. 缺陷赋予Bi_2Te_3晶体热电材料优异的室温塑性. 科学通报, 2025, 70: 468–470
Chang C, Zhao L-D. Defects enable exceptional room-temperature plasticity in Bi_2Te_3 bulk crystals (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 468–470, doi: 10.1360/TB-2024-1390

© 2025《中国科学》杂志社

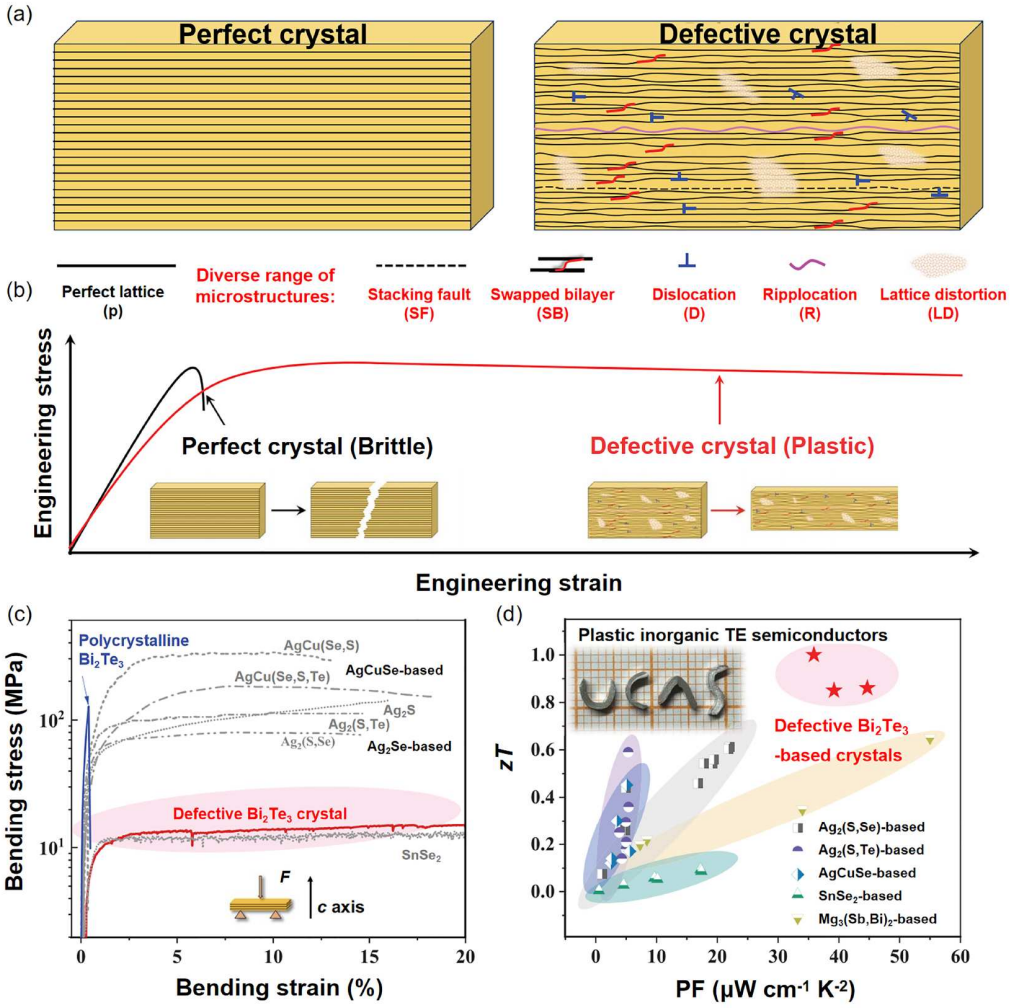


图 1 (网络版彩色)富缺陷Bi_2Te_3热电晶体的塑性. 完美晶体与缺陷晶体的示意图(a), 以及工程应力-应变曲线示意图(b). (c) 富缺陷Bi_2Te_3晶体三点弯曲测试中测得的应力-应变曲线, 包括了塑性Ag_2S基、AgCuSe基、$SnSe_2$基以及Bi_2Te_3多晶的对比数据. (d) 富缺陷Bi_2Te_3晶体的室温热电优值(zT)和功率因子(PF)(红色星标), 还包括了典型塑性无机热电半导体的对比数据. Copyright © 2024, The American Association for the Advancement of Science

Figure 1 (Color online) Exceptional plasticity in defective Bi_2Te_3-based thermoelectric crystals. Schematics of perfect and defective crystals (a) and their engineering stress versus strain curves (b). (c) Measured stress versus strain curves for three-point bending tests performed on defective Bi_2Te_3 bulk crystals. The data for plastic Ag_2S-based, AgCuSe-based, $SnSe_2$-based, and polycrystalline Bi_2Te_3 semiconductors are included for comparison. (d) Room-temperature thermoelectric figure of merit (zT) and power factor (PF) for plastic Bi_2Te_3-based bulk crystals (red stars). The data of typical plastic inorganic thermoelectric semiconductors reported before are included for comparison. Copyright © 2024, The American Association for the Advancement of Science

39.2 mW cm^{-1} K^{-2}, 热电优值达到0.97. 并且, 固溶Sb的Bi_2Te_3材料仍然保持较好的塑性, 且热电优值提升至1.05, 展示出良好的综合性能, 如图1(d)所示.

综上所述, 该研究发现了富缺陷Bi_2Te_3晶体在室温下的卓越塑性, 并将塑性热电半导体的室温热电优值提升至接近脆性Bi_2Te_3多晶的水平. 该研究不仅为高性能塑性热电材料的开发提供了新的思路, 也为脆性材料向塑性材料的转变提供了有效策略.

致谢 感谢国家杰出青年科学基金(51925101)、国家自然科学基金(52250090, 52002042, 51772012, 51571007, 12374023)、北京市自然科学基金(JQ18004)、高等学校学科创新引智计划(B17002)和腾讯科学探索奖的支持.

参考文献

1 Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. Chem Rev, 2016, 116: 12123–12149

2 Wang D, Ding J, Ma Y, et al. Multi-heterojunctioned plastics with high thermoelectric figure of merit. Nature, 2024, 632: 528–535

3 Chang C, Zhao L. Record-high performance and high flexibility in wearable Ag_2Se thermoelectric films (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 1986–1988 [常诚, 赵立东. 兼具高性能和高柔韧性的可穿戴Ag_2Se热电薄膜. 科学通报, 2024, 69: 1986–1988]

4 Park T, Park C, Kim B, et al. Flexible PEDOT electrodes with large thermoelectric power factors to generate electricity by the touch of fingertips. Energy Environ Sci, 2013, 6: 788–792

5 Wei T, Qiu P, Zhao K, et al. Ag_2Q-based (Q = S, Se, Te) silver chalcogenide thermoelectric materials. Adv Mater, 2022, 35: 2110236

6 Pham A T, Vu T H, Cheng C, et al. High-quality $SnSe_2$ single crystals: Electronic and thermoelectric properties. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3: 10787–10792

7 Tang X, Li Z, Liu W, et al. A comprehensive review on Bi_2Te_3-based thin films: Thermoelectrics and beyond. Interdisciplinary Mater, 2022, 1: 88–115

8 Deng T, Gao Z, Li Z, et al. Room-temperature exceptional plasticity in defective Bi_2Te_3-based bulk thermoelectric crystals. Science, 2024, 386: 1112–1117