

# Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系热电材料性能优化研究

宦鹤波<sup>1,2</sup>, 喻雪峰<sup>1</sup>, 张文华<sup>1,2</sup>, 沈智<sup>1,2</sup>, 罗沛兰<sup>1,2,3</sup>, 徐国栋<sup>1,2</sup>, 付凯<sup>1,2</sup>, 何雪龙<sup>1,2</sup>, 华瑶<sup>1,2</sup>, 张俊红<sup>1</sup>, 周憬<sup>1</sup>, 陈哲<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>南昌工程学院, 江西 南昌

<sup>2</sup>江西省精密驱动与控制重点实验室, 江西 南昌

<sup>3</sup>湖南师范大学, 湖南 长沙

Email: 717376273@qq.com, \*zhecheng30@163.com

收稿日期: 2021年6月22日; 录用日期: 2021年7月21日; 发布日期: 2021年7月28日

## 摘要

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系热电材料是室温下应用广泛的热电材料, 热电材料能够实现热能和电能之间直接转换, 在废热(余热)发电、太阳能热源发电、极端环境下的能源供给等方面有潜在的应用前景。本文从不同优化方法出发, 分析了Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系热电材料的制备方法各自优化的优缺点, 并根据所采用优化方法的不同, 对Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>热电性能进行了探讨, 分析了塞贝克系数 $S$ 、电导率 $\sigma$ 和热导率 $k$ 关联耦合机制, 并对热电材料的发展前景进行了展望。

## 关键词

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 热电材料, 优化, 发展前景

# Research on Properties Optimization of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thermoelectric Materials

Hebo Huan<sup>1,2</sup>, Xuefeng Yu<sup>1</sup>, Wenhua Zhang<sup>1,2</sup>, Zhi Shen<sup>1,2</sup>, Peilan Luo<sup>1,2,3</sup>, Guodong Xu<sup>1,2</sup>, Kai Fu<sup>1,2</sup>, Xuelong He<sup>1,2</sup>, Yao Hua<sup>1,2</sup>, Junhong Zhang<sup>1</sup>, Jing Zhou<sup>1</sup>, Zhe Chen<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Nanchang Institute of Technology, Nanchang Jiangxi

<sup>2</sup>Jiangxi Province Key Laboratory of Precision Drive and Control, Nanchang Jiangxi

<sup>3</sup>Hunan Normal University, Changsha Hunan

Email: 717376273@qq.com, \*zhecheng30@163.com

Received: Jun. 22<sup>nd</sup>, 2021; accepted: Jul. 21<sup>st</sup>, 2021; published: Jul. 28<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric materials are widely used at room temperature. Thermoelectric materials

\*通讯作者。

文章引用: 宦鹤波, 喻雪峰, 张文华, 沈智, 罗沛兰, 徐国栋, 付凯, 何雪龙, 华瑶, 张俊红, 周憬, 陈哲. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系热电材料性能优化研究[J]. 材料科学, 2021, 11(7): 855-868. DOI: 10.12677/ms.2021.117099

can realize direct conversion between heat and electric energy, and have potential application prospects in waste heat generation, solar heat source generation, energy supply under extreme environment and so on. Based on different optimization methods, this paper analyzes the preparation methods and the thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermoelectric materials and the advantages and disadvantages of their optimization. The coupling mechanism of Seebeck coefficient  $S$ , conductivity  $\sigma$  and thermal conductivity  $K$  is analyzed, and the development prospect of thermoelectric materials is prospected.

## Keywords

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , Thermoelectric Material, Optimization, Prospects

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着社会的快速发展,地球资源的大量消耗和能源危机逐渐显现,开发新能源材料显得尤为重要。热电材料是一种能够实现热能和电能之间直接转换的特殊功能材料,可用于温差发电、汽车尾气和工业余热的回收利用以及温控、制冷等诸多领域。

由于采用热电材料的发电系统和温控、制冷系统具有体积小、重量轻,无任何机械转动部分,工作中无噪音,不造成环境污染,使用寿命长,易于控制等优点,被认为是未来非常有竞争力的能源替代材料,在绿色环保能源工程和制冷技术工程方面有广阔的应用前景。

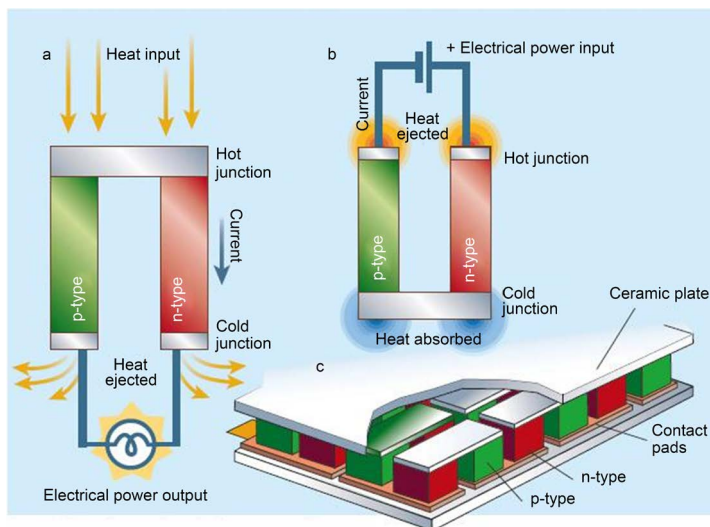
性能优异的热电材料是高效率热电转换器件应用及商业化的前提和基础,因此,世界各国科学工作者正对性能独特的热电材料展开广泛而深入的研究[1][2][3]。

研究发现,理想的热电材料(TE)应具有较大的塞贝克系数  $S$ 、高的电导率  $\sigma$  和低的热导率  $k$ ,但这些特性是往往是彼此关联、相互耦合的,因此要获得较高的热电优值  $ZT$  ( $ZT = S^2\sigma T/k$ ) 需要从多方面进行综合考虑,合理优化[4][5]。热电材料能源转换是基于19世纪初发现的半导体材料的 Seebeck 效应和 Peltier 效应,热电材料可以通过内部载流子的运动来实现电能与热能之间的直接转换,使热电材料实现包括温差发电和热电制冷两方面的商业应用,其工作原理如图1所示[6]。温差发电过程为:在热电器件的两端施加温差,冷端会产生从P型电偶到N型电偶的电动势,回路中会产生电流,实现温差发电。热电制冷原理为:在热电器件的热端施加电流,电流从N型电偶的热端传到N型电偶的冷端,再从P型电偶的冷端传到P型电偶的热端。在热电器件的热端,电流从P型电偶传到N型电偶,为放热效应,而在冷端则是相反为吸热效应。

目前  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  是室温下最佳的热电材料之一。P型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  已经取得较大进展,温度420 K时其  $ZT$  值能够达到1.96,在320~500 K范围内也能达到1.77的平均值[7][8],N型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的  $ZT$  值也可以达到1.2左右[9][10]。本文从热电材料(TE)的综合特性出发,分析了热电性能的优化方法及原理,探讨了热电材料塞贝克系数  $S$ 、导电性  $\sigma$  和导热性  $k$  三者之间的耦合关系。

## 2. 电导率的提升方法

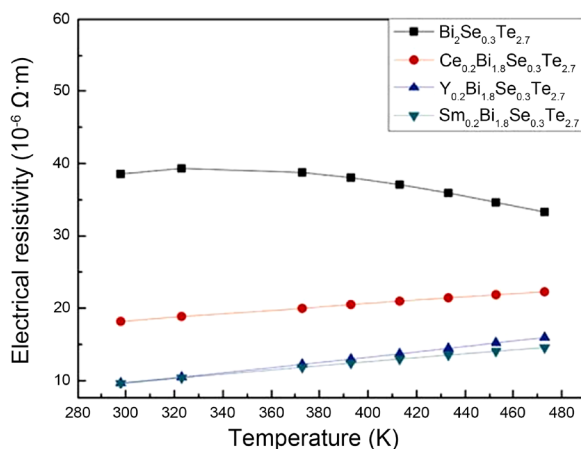
电导率与载流子浓度  $n$  和载流子迁移率  $\mu$  成正比:  $\sigma = ne\mu$ , 通过提高载流子浓度和改善载流子迁移率可以获得高的电导率。优质的TE材料载流子浓度在  $10^{19}\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  之间,可以通过元素掺杂、晶界散射和内部缺陷的调节来获得[11]。



**Figure 1.** Schematic diagram of thermoelectric device structure  
**图 1.** 热电器件结构原理图

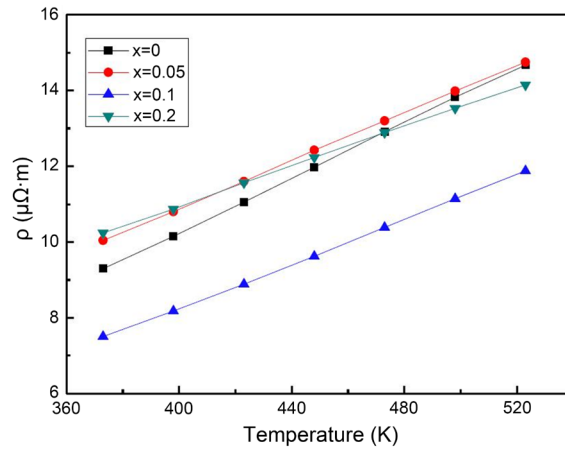
## 2.1. 元素掺杂

为了提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电性能, 改善材料电导率, 元素掺杂经常被有效地应用。用 RE(稀土元素)原子代替 Bi 元素可以有效增加载流子浓度[12] [13]。研究也表明将元素掺杂与纳米技术相结合是提高  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基合金热电材料(TE)性能的有效途径。Fang Wu [14]等采用水热法制备了稀土元素 Ce, Y, Sm 掺杂的 N 型  $\text{R}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}$ ) 纳米粉体, 在 413 K 时 ZT 值达到 1.21。如图 2 所示[14], 该体系热电材料通过稀土元素掺杂与纳米结构有效降低了电阻率, 提升了电导能力, Ce, Y 和 Sm 部分替代 Bi 改变了化学键的强度, 同时稀土元素掺杂也有效地提高了制备样品的电子浓度。



**Figure 2.** The resistivity of  $\text{R}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}$ ) as a function of temperature  
**图 2.**  $\text{R}_{0.2}\text{Bi}_{1.8}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Y}, \text{Sm}$ ) 样品的电阻率随温度的变化关系

研究表明花状  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米粉体制成的块体热电材料试样比其他形貌粉体材料试样有更高的 ZT 值 [15]。Wu F [16]等引入 I 作为电子给体, 取代了稀土元素受体的作用, 通过水热法制备了 N 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.9}\text{I}_{0.1}$  纳米粉体, 样品在 448 K 是 ZT 值达到 1.1。如图 3 所示[16], I 的掺杂有效地降低了样品的电阻率, 提升了材料的导电能力。

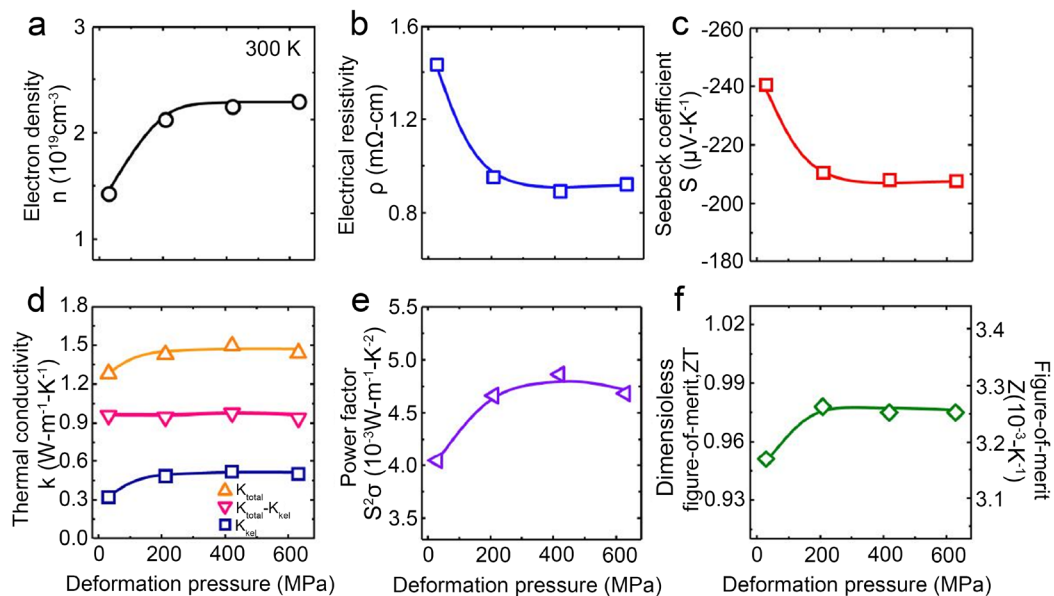


**Figure 3.** Resistivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{I}_x$  samples as a function of temperature  
**图 3.**  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{I}_x$  样品的电阻率随温度的变化关系

## 2.2. 缺陷作用

点缺陷包括空位、间隙原子、反位缺陷、替位缺陷，和由它们构成的复合体。缺陷作用为优化载体浓度提供了另一思路的调节方法。材料自身产生的大量内部空位和反位点缺陷直接影响了导电类型和载流子浓度。Shi X [17]等采用水热法制备了 N 型 Se、Lu 共掺杂的  $\text{Lu}_{0.1}\text{Bi}_{1.9}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米粉体，在 420 K 时 ZT 值最大达到 0.85，为低成本、简单高效制备优良热电材料提供了有益途径。Se 作为掺杂元素，不仅可以调节载流子浓度，还可以引入点缺陷和不同原子之间的质量波动，从而有效地增强了声子散射，降低了晶格热导系数[18]。随着 Se 浓度提高，反位点缺陷作用明显，再加上掺杂 Se 的粉体比未掺杂的热导系数低 51.6%，最终得到的 ZT 值比未掺杂的粉体增加了 47.5%。

Jung S J [19]等采用冷变形和热压相结合的方法制备了高性能的 N 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基热电合金。如图 4(a)~(f) 所示[19]，随着机械变形次数的增加，电子密度在  $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  到  $5.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  之间几乎呈线性增长，



**Figure 4.** The relationship between the variation of various thermoelectric characteristics and the number of deformation cycles  
**图 4.** 各种热电特性变化与变形循环次数的关系

电阻率从  $1.36 \text{ m}\Omega\text{cm}$  下降到  $0.43 \text{ m}\Omega\text{cm}$ , 塞贝克系数绝对值从  $240 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  下降到  $137 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ , 热导率从  $1.34 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  增加到  $2.10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , 功率因子由电导率和塞贝克计算得出, 在 10 次变形时达到最大  $5.1 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ , 在 5 次变形时无量纲优值  $ZT$  达到最大值 0.98。冷变形可以通过形成内在点缺陷来控制电子密度在  $10^{19}\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  范围内, 通过此方法耦合带隙、载流子密度和成分之间的关系, 可以改善热电性能, 且变形形成的缺陷结构在热应力作用下仍然稳定, 优良的热电性能可长久保持。

### 2.3. 晶界散射

在纳米材料中, 当晶粒尺寸与电子平均自由程相当时, 晶界散射对载流子迁移率的影响较大[20]。由于多晶样品中晶粒取向是随机的, 与单晶样品相比, 载流子迁移率的各向异性普遍减弱。为了恢复载流子迁移率, 人工排列晶粒已被广泛应用于多晶样品的织构工程。最简单的方法是在单轴压缩下对晶粒进行织构排列, 如热压(HP)或放电等离子烧结(SPS)等。Liu Y [21]等在溶液中制备了具有盘状非对称形状的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  胶体纳米晶粒(NCs), 在 438K 时的热电优值  $ZT$  达到 1.31, 在 320~500 K 范围内  $ZT$  平均值达到 1.15。其晶体织构是通过适当过量 Te 并热压 NCs 来实现的。在热压过程中, Te 既作为润滑剂促进靠近压力轴方向旋转, 又作为固体溶剂溶解 NCs, 使其近似与压制方向对齐, 使 NC 以优先取向再结晶, 制备的纳米结构  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  试样表现出非常高的导电性。与商用热电材料相比, 由于使用了过量的 Te 导致载流子浓度变高, 获得了高的导电性。并且由于双极效应的作用[22], 进一步拓展了高  $ZT$  值的温度使用范围。

Tang Z [23]等采用重复热变形的制备方法制备了  $\text{SbI}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$  合金, 在 600 K 时  $ZT$  的峰值达到 1.1。当  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  应用于中温发电时, 本征激发对  $ZT$  值有较大影响, 可以通过 Se 的掺杂来扩大带隙, 同时利用  $\text{SbI}_3$  的掺杂来作为供体掺杂剂增加多数载流子, 提高热电性能。如图 5 所示[23], 最终通过 Se 合金化、优化掺杂和重复热形变等手段, 将  $ZT$  值从最初的 0.45 提升到 1.1, 且适用温度也从 480 K 提高到了 590 K。

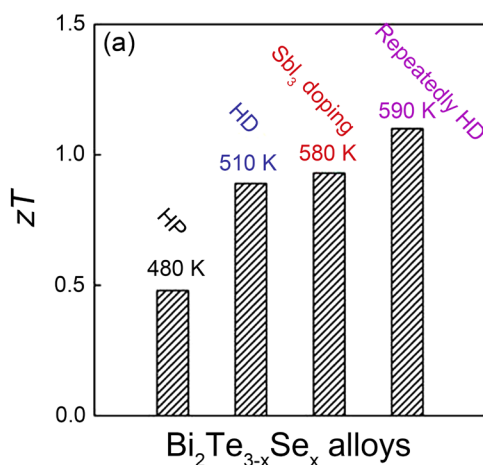


Figure 5. The thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  samples were obtained by different preparation methods  
图 5. 不同制备方法得到  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  试样的热电性能

## 3. 功率因子的提升方法

### 3.1. 能带简并

TE 材料的性能取决于其  $ZT$  值 ( $ZT = S^2\sigma T/\kappa = S^2\sigma T/(k_e + k_l)$ ), 其中塞贝克系数  $S$  又通过以下关系与载流子浓度  $n$ 、载流子有效质量  $m^*$ 、玻尔兹曼常数  $k_B$  直接相关:  $S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^3} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$ 。



对于给定的  $n$ , 提高  $m^*$  会使得  $S$  增大, 但同时会减小迁移率。其原理是使能带有效质量  $m_b^*$  增加:  $m_d^* = N_v^{2/3} m_b^*$ 。能带简并是增强  $m_b^*$  常用的方法, 一般是通过掺杂或者合金化来实现。

Hwang J Y [24] 等采用传统的熔铸凝固和等离子烧结相结合的方法制备了掺 hf 的  $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_{1.925}\text{Hf}_{0.075}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  多晶材料, 在 320 K 时的 ZT 峰值为 0.83, 比未掺杂 hf 的初始材料提升了 12%。如图 6 所示[24], Hf 掺杂后通过能带收敛、能带简并和形成共振态对导带的电子结构进行改进, 300 K 时  $m_d^*$  的值由原来的  $0.92 m_0$  增加到  $1.24 m_0$ , 并且并没有因为载流子的增加导致迁移率减小。

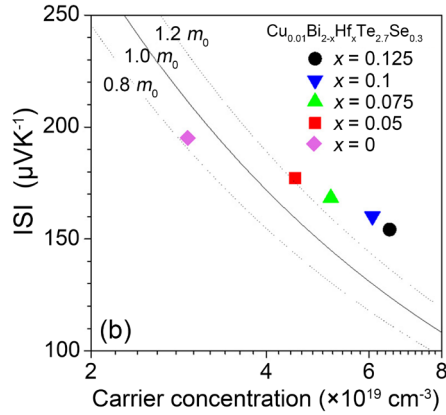


Figure 6. The  $|S|$  value relations with carrier concentration of  $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_{2-x}\text{Hf}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $x = 0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$ )  
 图 6.  $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_{2-x}\text{Hf}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  ( $x = 0, 0.05, 0.075, 0.1, 0.125$ ) 的  $|S|$  值与载流子浓度的关系

### 3.2. 能带收敛

能带收敛是优化功率因子的理想方法, 其原理是增加  $N_v$ :  $m_d^* = N_v^{2/3} m_b^*$ 。  $N_v$  变大而  $m_b^*$  保持不变, 这导致了更高的  $S$  和  $\sigma$ , 但与能带平坦化增加  $m_b^*$  不同,  $N_v$  的增加并不会使  $\sigma$  减小。Cha J [25] 等用真空熔炼法将  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  与过量的 Cu 和 Te 反应, 再用放电等离子烧结制备得  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{3.17}$  球团。如图 7(a) 所示[25],  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{3.17}$  样品的电导率随温度的变化随 Cu 掺杂摩尔分数的增加而显著增加, 室温下  $\text{Cu}_{0.06}\text{Bi}_2\text{Te}_{3.17}$  的  $\sigma$  值从  $665 \text{ S cm}^{-1}$  上升到  $900 \text{ S cm}^{-1}$ , 表明 Cu 是电子供体。图 7(b) 表明当  $x = 0.06$  时, 试样的  $S$  比其他试样有所增加, 这是因为随着能带简并度  $N_v$  增加, 平衡了  $\sigma$  与  $S$  之间的耦合关系。

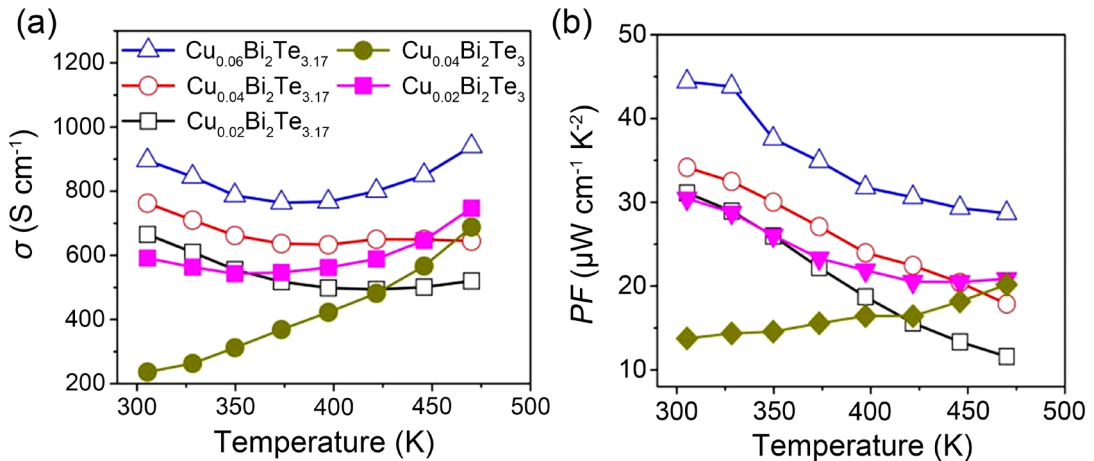
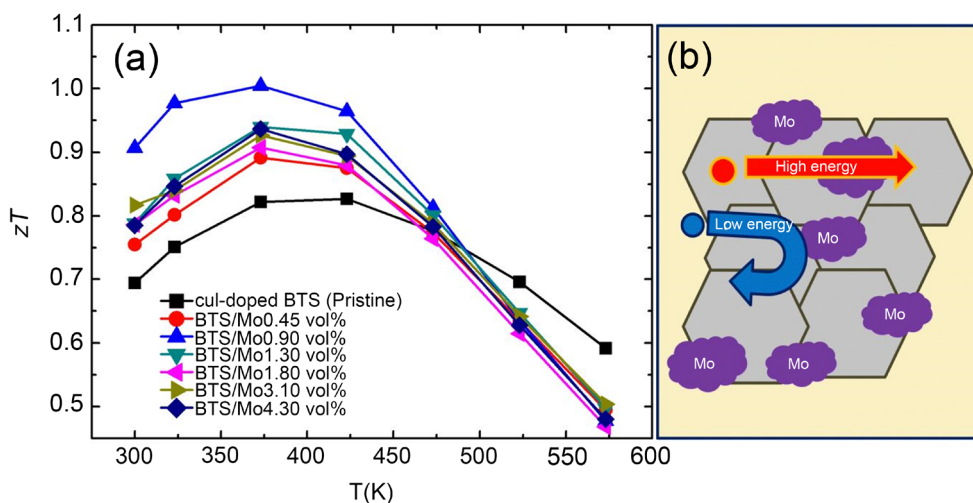


Figure 7. (a) Conductivity and (b) Power factor of  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{3.17}$  sample  
 图 7. (a)  $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{3.17}$  样品的电导率和 (b) 功率因子随温度的变化关系

### 3.3. 能量过滤

在 TE 固体中引入的纳米结构或异质结可以作为电子能量过滤器，如果添加的结构中的能带与宿主 TE 固体的能带一致，可在较低能量下切断载流子的传输。由于低能量载流子被势垒选择性地过滤掉，在费米能级附近可以获得一个大的能量不对称的微分电导率，从而提高塞贝克系数。Cho H [26]等通过高温煅烧、机械球磨以及热压手段制备了一系列 $(\text{CuI})_{0.003}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{Mo}$  (Mo: 0.0, 0.9, 1.3, 1.8, 3.1 和 4.3 vol. %) 复合材料，Mo (4.36~4.95 eV)的功函数与 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基材料(5.1-5.4 eV)的功函数显著不同，形成了界面势垒，这对低能量载流子滤波至关重要。如图 8(a)所示[26]，与原始样品相比 Mo 弥散的样品 ZT 值在室温附近显著提高，在 Mo 掺杂量为 0.9 vol%样品中，由于塞贝克系数和功率因子的提高，ZT 值在 373 K 时达到了最高的 1.02。通过 x 射线衍射和能量色散 x 射线能谱测量，发现 Mo 粉末在基体的边界处有很好的分散，如图 8(b)所示分散在主基体中的 Mo 颗粒对界面处的低载流子滤波效应的散射，从而提高了热电性能。高能载流子不受界面势垒的影响，而低能载流子则在界面处散射。



**Figure 8.** (a) Temperature-dependent ZT values for  $(\text{CuI})_{0.003}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{Mo}$  composites and (b) schematic diagram of low-energy carrier filtering effect in Mo

**图 8.** (a)  $(\text{CuI})_{0.003}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}/\text{Mo}$  纳米复合材料的 ZT 值随温度的变化以及(b)掺 Mo 复合材料低能量载流子过滤效应

## 4. 晶格热导率的降低方法

对于固态材料， $\kappa$  主要由电子热导率  $\kappa_e$ 、热导率  $\kappa_L$  和双极热导率  $\kappa_b$  三部分组成。利用维德曼 - 弗朗

茨洛伦兹定律  $\kappa_e = L\sigma T$ ，由此可以将 ZT 方程写为 
$$ZT = \frac{\alpha^2}{L} \left[ \frac{1}{1 + \frac{\kappa_L + \kappa_b}{\kappa_e}} \right]$$
，为了得到高的热电性能，需要

提高电子热导率  $\kappa_e$ ，降低晶格热导率  $\kappa_L$  和双极电导率  $\kappa_b$  (通常，如果热电材料没有显示出明显的温度依赖性 S 拐点，则  $\kappa_b$  对热电性能的影响有限，常常忽略不计)。高电子热导率较易获得，因此可以通过引入多尺度散射中心来增强不同频率的声子散射，如利用点缺陷、纳米尺度颗粒弥散或微结构及塑性位错等方法有效降低  $\kappa_L$ 。

### 4.1. 点缺陷

点缺陷是指在一个原子间距离或最多一个单元格的长度范围内晶格扰乱的缺陷，例如合金与固溶体

中的化学元素取代。空位和间隙也是点缺陷，正如自然存在的晶格原子的同位素一样，它们具有不同的质量。因为这些缺陷的尺度与声子的波长相当，涉及两个相邻原子间的位移，极大地增强了高频声子的散射。Pan Y [27]等通过改变  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  中的 Se 含量  $x$ ，从 0 到 1.0 来调节点缺陷的浓度，并通过霍尔实验研究了点缺陷及其相互作用对电输运性能的影响。测试结果如图 9 所示[27]，ZT 值随着 Se 含量的增加，在  $x = 0.8$  时、473 K 处 ZT 值最大为 0.82。增加硒含量可以通过抑制供体类缺陷而显著降低载流子浓度。载流子迁移率随载流子浓度的降低而减小，但由于合金散射增强和声子散射减弱的综合作用，ZT 值总体上是增加的。最终通过点缺陷与 Se 共同作用，降低了晶格的导热系数，同时将载流子保持在最佳浓度范围内。

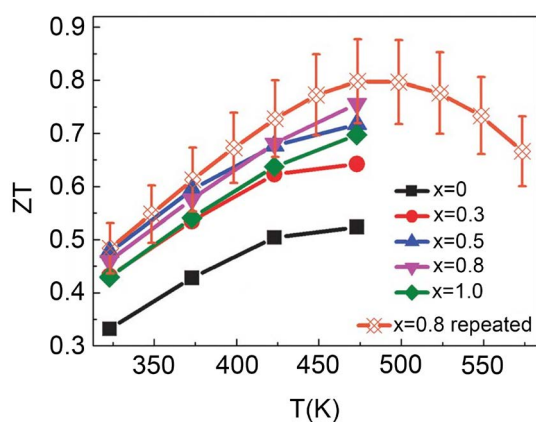


Figure 9. The relationship between ZT value of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  and temperature change  
图 9.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  的 ZT 值与温度的变化关系

## 4.2. 纳米结构工程

纳米结构工程在 TE 研究中最成功的方面在于增加晶界或形成纳米级析出物，这样可以有效地分散低频和中频声子，从而导致  $\kappa_L$  的降低。Wang Y [28]等采用溶剂热法合成  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片，通过烧结制备 n 型多孔纳米  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  球团。在放电等离子烧结过程中充分升华  $\text{Bi}_2\text{TeO}_5$ ，成功地将均匀分布的孔洞和稠密晶界引入到  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基体中，产生了强烈的声子散射。结果表明，制备的多孔纳米  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  颗粒具有小于  $0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  的超低晶格导热系数，并且保持良好的电性能，在 420K 时的功率因子为  $10.57 \mu\text{W cm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ，ZT 值达到 0.97，为目前纯 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  热电材料的较高 ZT 值。

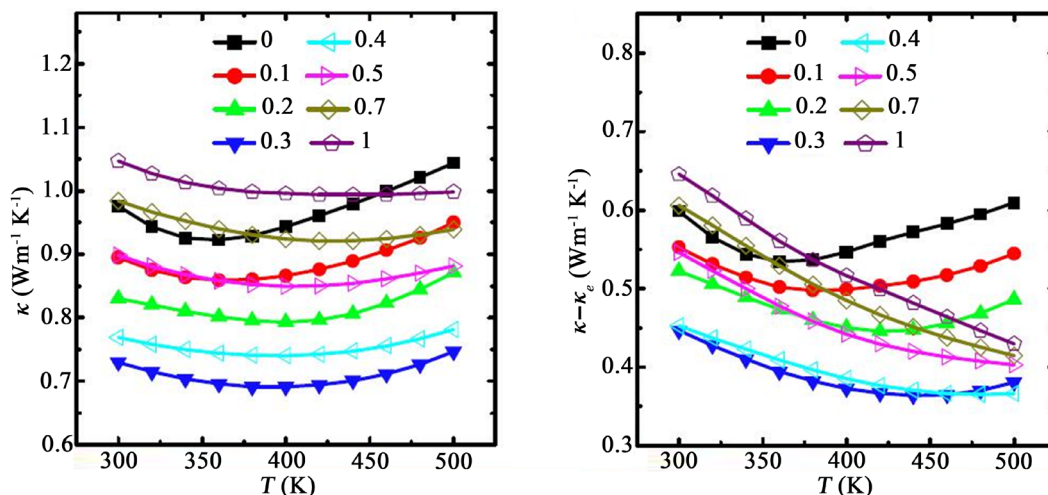
Hong M [29]等采用无表面活性剂的微波辅助溶剂热法合成了高质量的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  三元纳米片。在 480K 时，所得的 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  纳米结构的 ZT 为 1.23，材料具有非常低的  $\kappa_L$  并且  $S^2\sigma$  的峰值向高温位移。与传统的球磨和熔体纺丝相比，溶剂热合成可以更好地控制纳米颗粒的尺寸、结构和形貌。同时无表面活性剂省去了去除表面活性剂这一步骤，提升了最终的热电性能也减少了制备时间，提升了生产效率。如图 10 所示[29]， $\kappa$  随 Se 的含量先降低后升高，在 Se 的含量 0.3 时，试样  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  达到  $0.69 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  的最低热导值。根据公式  $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$ ，得到  $\kappa_L$  的与温度的关系，可以看到  $\kappa_L$  的明显减少。

## 4.3. 高密度位错

在制备 TE 材料的过程中，通过对试样进行塑性变形而形成位错，可以抑制中频声子的传播，是一种有效而实用的降低  $\kappa_L$  的方法。Wu Y [30]等通过液相热变形技术(LPHD)来提高 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  合金的 TE 性能。在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  熔锭材料中引入了富 Te 的片状共晶相。然后在石墨模具中，在超过共晶温度下，对钢锭进行热变形。通过此种热变形方式， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  固相首先被液相共晶相包围，然后进行挤压逐渐变形。由于

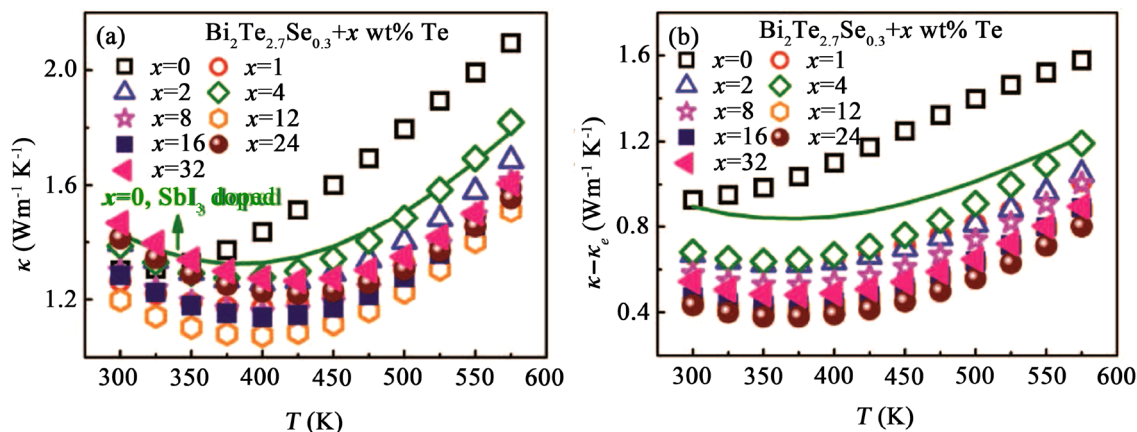


变形产生的高密度位错增强声子散射和晶格畸变,使得 LPHD 样品的晶格导热系数显著降低。最后,在 400 K 时, n 型液相热变形  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  合金的 ZT 值达到 1.1。表明了该方法为合成高性能 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  材料提供了一种简单、高效的途径,说明液相共晶相在调节材料微观结构方面有明显效果。



**Figure 10.** Changes of  $\kappa$  and  $\kappa-\kappa_e$  of sintered  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanometer samples with temperature  
**图 10.** 烧结的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  纳米试样  $\kappa$  随温度的变化及  $\kappa-\kappa_e$  随温度的变化

总热导系数  $\kappa$  如图 11(a)所示[30]。样品的电子热导率  $\kappa_e$  根据  $\kappa_e = L\sigma T$  计算,其中  $L$  为洛伦兹数,由于 LPHD- $x\text{Te}$  中  $\sigma$  的增强, $\kappa_e$  大致随  $x$  的增加而增加。图 11(b)为通过  $\kappa-\kappa_e$  计算得到的晶格热导率  $\kappa_L$  随温度变化关系。在室温条件下,LPHD 样品的  $\kappa_L$  明显下降。在  $x=24$  时, $\text{SbI}_3$  掺杂样品的室温最低  $\kappa_L$  为  $0.43 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,降低了近 50%。



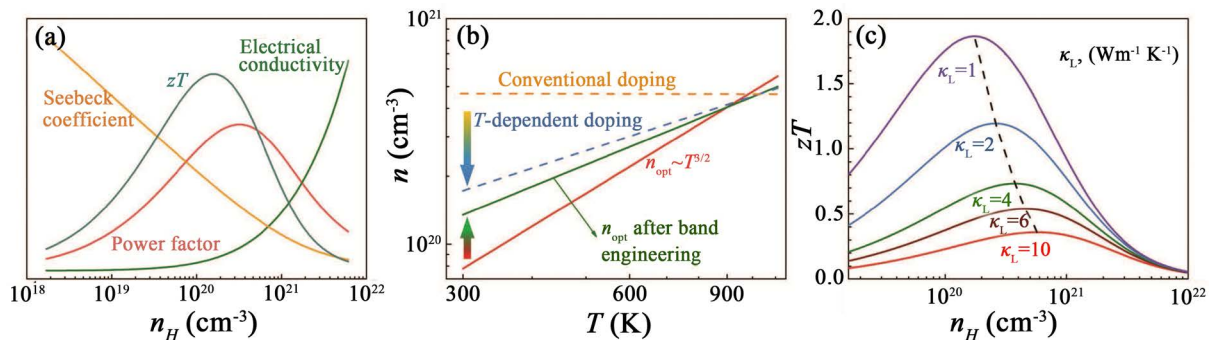
**Figure 11.** (a) The total thermal conductivity and (b) The lattice thermal conductivity as a function of temperature  
**图 11.** (a) 总热导和(b) 晶格热导随温度变化的关系

## 5. 耦合方案

### 5.1. $n$ 与 $S^2\sigma$ 的耦合

随着载流子浓度  $n$  的增加,费米能级在能带内移动得更深,微分电导率相对于费米能级变得更对称, $S$  降低。塞贝克系数与载流子浓度之间的关系可以很好地反映在 Pisarenko 曲线上[31]。结果如图 12(a)所

示[31],在固定的  $m^*$  条件下,  $S^2\sigma$  和  $ZT$  有一个最佳载流子浓度( $n_{opt}$ ),大多数好的 TE 材料的  $n_{opt}$  在  $10^{19}\sim 10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  之间,这可以通过外部掺杂或调节内部缺陷来控制。



**Figure 12.** (a) Optimum carrier concentration for  $ZT$ ,  $S$ ,  $\sigma$  and power factor; (b) Stabilizing the optimum carrier concentration through temperature-dependent doping and band engineering; (c) Reducing  $\kappa_L$  lowers  $n_{opt}$   
**图 12.** (a)  $ZT$ 、功率因子、 $S$  和  $\sigma$  与载流子浓度的关系; (b) 通过温度掺杂和能带工程稳定最佳载流子浓度; (c) 降低  $\kappa_L$  水平可降低  $n_{opt}$

Yaprintsev M [32]等采用微波溶剂热法和放电等离子烧结法制备了 n 型热电材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_{1.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Te}_3$ ,通过外部掺杂在增加载流子浓度  $n$  的同时增大了塞贝克系数。在 290~630 K 温度范围内,塞贝克系数增大,比电阻率和总导热系数减小。Tm 和 Lu 原子在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  晶格中是给体中心,所以电阻率的增加与电子浓度的增加有关。如表 1 所示, Lu 和 Tm 的掺杂导致了  $n$  的增加,塞贝克系数的增大是由导带态密度有效质量的增大引起的,总热导率下降是由于反位缺陷和 Lu 或 Tm 原子取代 Bi 位等点缺陷所致,  $ZT$  值从未掺杂  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的 0.4 提高到 0.9。

**Table 1.** The concentration of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  carrier and the effective mass of density of states

**表 1.**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  载流子的浓度和态密度有效质量

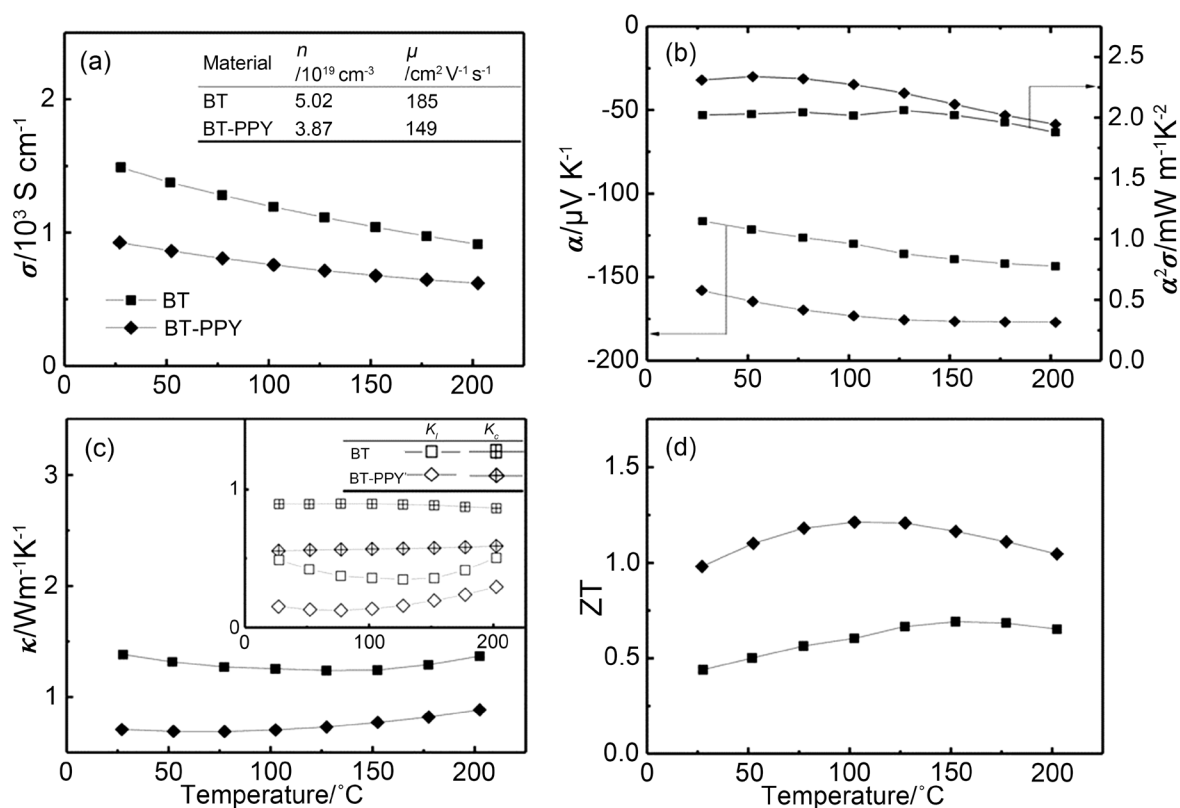
试样	$n, 10^{19} (\text{cm}^{-3})$	$m^*$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	1.2	$0.16 m_0$
$\text{Bi}_{1.9}\text{Lu}_{0.1}\text{Te}_3$	2.3	$0.25 m_0$
$\text{Bi}_{1.9}\text{Tm}_{0.1}\text{Te}_3$	2.4	$0.25 m_0$

## 5.2. $\mu$ 与 $\kappa_L$ 的耦合

对于大多数晶体材料来说,声子散射和电子输运共用在同一晶格中进行,通过诱导散射中心,如点缺陷、位错和边界等可以有效地散射声子,但却会导致载流子迁移率下降。一般用  $\mu/\kappa_L$  的比值来判断某一策略对  $ZT$  是否有利。虽然在实验上通常通过降低  $\kappa_L$  来提高这一比值,但一般很难选择恰当的散射中心与特征尺寸来有效降低导热系数,同时弥补载流子迁移率  $\mu$  和  $\kappa_L$  之间的影响。为了缓解  $\mu$  和  $\kappa_L$  之间的相互影响,Slack [33]提出了 TE 材料应该具有理想构型 Phonon-Glass Electron-Crystal,即 PGEC。这种材料应该像在晶体中一样具有良好的电学性能,并且像在非晶或类似玻璃的材料中一样具有极低的晶格热导。这种 PGEC 结构扩大了寻求新 TE 材料的选择范围,人们的注意力转向了具有复杂结构的材料。

Kim C 等[34]将 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  与廉价的导电聚合物聚吡咯复合,获得一种具有界面能带的体结构材料,其中声子散射效应发生在两者的接触界面。其热电属性优化结果如图 13 所示[34],图 13(a)中  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -聚吡咯(BT-PPY)试样的电导率比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (BT)试样低 30%,由其插图中可以看出聚吡咯的加入降低了载流子迁移率和载流子浓度;图 13(b)中 BT-PPY 的塞贝克系数比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  要高出 30%左右,这样  $S^2\sigma$  在测量温度

范围内基本保持不变；图 13(c)表明聚吡咯的引入导致了热导率的显著降低，由插图可看出其较低的载流子迁移率和载流子浓度导致 BT-PPY 的载流子热导率( $\kappa_c$ )比  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  低 32%~38%，并且由于 BT-PPY 界面的强烈声子散射，晶格热导率( $\kappa_L$ )比 BT 低 42%~69%，总热导率系数降低 50%。在  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  中加入聚吡咯后，功率因子基本保持不变，而导热系数显著降低，ZT 得到了显著的增强。在 25℃时， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  聚吡咯的 ZT 值为 0.98，在 100℃时 ZT 的最大值为 1.21，在 50℃~150℃之间，ZT 平均值为 1.18，大约是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  试样的两倍，如图 13(d)所示。

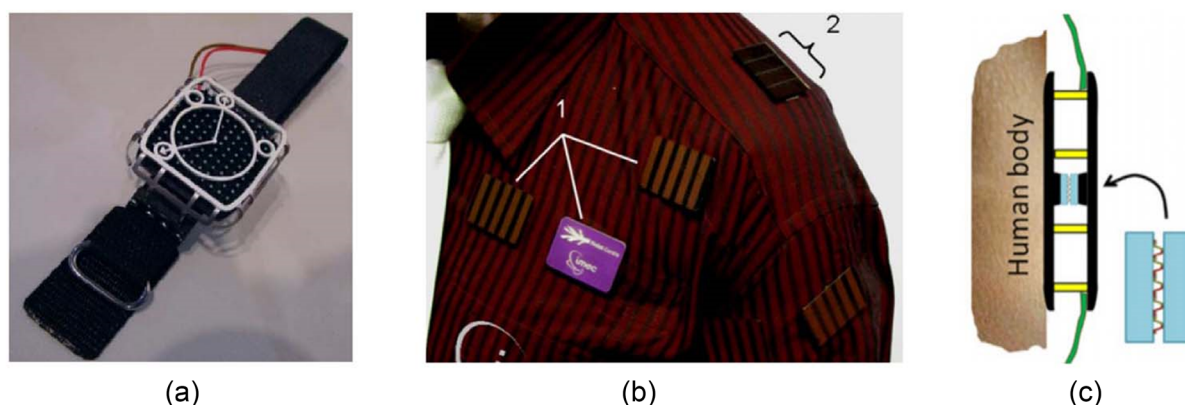


**Figure 13.** Temperature dependence of thermoelectric transport properties of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (BT) and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -polypyrrole (BT-PPY) specimens: (a) electrical conductivity ( $\sigma$ ), with carrier concentration ( $n$ ) and carrier mobility ( $\mu$ ); (b) Seebeck coefficient ( $S$ ) and power factor ( $S^2\sigma$ ); (c) thermal conductivity ( $\kappa$ ) with carrier ( $\kappa_c$ ) and lattice ( $\kappa_L$ ) contributions in inset; and (d) ZT values of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (BT) and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -polypyrrole (BT-PPY) specimens

**图 13.**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  聚吡咯(BT-PPY)样品的热电输运性质与温度的关系: (a) 电导率( $\sigma$ ), 插图为载体浓度( $n$ )和载流子迁移率( $\mu$ ); (b) 塞贝克系数( $S$ )和功率因子( $S^2\sigma$ ); (c) 导热系数, 插图为载体贡献( $\kappa_c$ )和晶格贡献( $\kappa_L$ ); (d)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -聚吡咯(BT-PPY)试样 ZT 值与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的 ZT 值

## 6. 应用前景

TE 设备已经被用于远程任务、太阳能热系统、植入式或可穿戴设备、汽车工业等许多领域[35] [36] [37]。未来的发展趋势是协同优化和整合有效因素，进一步提高 TE 性能，使高效 TE 材料和器件更有益于日常生活。例如微电子的规模小型化和多功能性很大程度上改变了我们的生活方式，随着电子设备单位空间能耗的不断下降，电源供应已经成为设计和实现这些设备的非常重要的问题。如图 14 所示[38]，可穿戴 TE 能量转换设备通过将人体热量转化为有用的电能来为这些便携式电子设备提供动力，其中柔性薄膜和纤维基 TE 能量转换器由于其优异的化学、物理和机械性能，在便携式低功率电子电源等方面显示出巨大的潜力[39] [40]。



**Figure 14.** (a) Watch-sized (38 mm × 34 mm) TEG; (b) Power generation from three TEGs (1) and photovoltaic (PV) cells (2), incorporated onto a shirt to power an electrocardiography system, and (c) BiTe system TEG thermoelectric device of Body temperature power generation

**图 14.** (a) 手表大小的 TEG (38 mm × 34 mm); (b) 三个 TEG(1)和光伏(PV)电池(2)集成在一件衬衫上, 为心电图分析系统供电; (c) 体温发电的 BiTe 体系 TEG 热电器件

## 7. 结论

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系热电材料是目前应用较为广泛的热电材料, 可用于余热发电、人体温差发电、太阳能热源发电、航空航天能源供给, 以及可用于精密仪器芯片的制冷等特殊用途。 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  体系热电材料的性能仍在不断提升, 通过不同优化方法改善其热电优值。研究人员通过理论分析研究以及实验论证, 已经可以精确操控一些独立参数或者采用协同效应来改善热电材料的整体性能。目前, 世界各国科技工作者研发的各类新型热电材料正在新能源行业得到广泛应用。

## 基金项目

国家自然科学基金项目(No.62041406, No.21603093), 南昌工程学院研究生创新项目(YJSCX202004)及大学生创新创业计划项目, 江西省教育厅科技计划(Gjj201913), 湖南省研究生教育创新工程和专业能力提升工程项目(CX20200524)。

## 参考文献

- [1] Chen, Y., Hou, X., Ma, C., Dou, Y. and Wu, W. (2018) Review of Development Status of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Semiconductor Thermoelectric Power Generation. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, Article ID: 1210562. <https://doi.org/10.1155/2018/1210562>
- [2] Zhou, X., Yan, Y., Lu, X., Han, X., Chen, G. and Ren, Z. (2018) Routes for High-Performance Thermoelectric Materials. *Materials Today*, **21**, 974-988. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.03.039>
- [3] Petsagkourakis, I., Tybrandt, K., Crispin, X., Ohkubo, I., Satoh, N. and Mori, T. (2018) Thermoelectric Materials and Applications for Energy Harvesting Power Generation. *Science and Technology of Advanced Materials*, **19**, 836-862. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1530938>
- [4] Snyder, G.J. and Snyder, A.H. (2017) Figure of Merit ZT of a Thermoelectric Device Defined from Materials Properties. *Energy & Environmental Science*, **10**, 2280-2283. <https://doi.org/10.1039/C7EE02007D>
- [5] Kim, H.S., Liu, W., Chen, G., Chu, C.-W. and Ren, Z. (2015) Relationship between Thermoelectric Figure of Merit and Energy Conversion Efficiency. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112**, 8205-8210. <https://doi.org/10.1073/pnas.1510231112>
- [6] Vining, C. (2001) Semiconductors Are Cool. *Nature*, **413**, 577-578. <https://doi.org/10.1038/35098159>
- [7] Fang, T., Li, X., Hu, C., Zhang, Q., Yang, J., Zhang, W.Q., et al. (2019) Complex Band Structures and Lattice Dynamics of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Compounds and Solid Solutions. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1900677. <https://doi.org/10.1002/adfm.201900677>



- [8] Deng, R., Su, X., Hao, S., Zheng, Z., Zhang, M., Xie, H., *et al.* (2018) High Thermoelectric Performance in  $\text{Bi}_{0.46}\text{Sb}_{1.54}\text{Te}_3$  Nanostructured with ZnTe. *Energy & Environmental Science*, **11**, 1520-1535. <https://doi.org/10.1039/C8EE00290H>
- [9] Hu, L., Zhu, T., Liu, X. and Zhao, X. (2014) Point Defect Engineering of High-Performance Bismuth-Telluride-Based Thermoelectric Materials. *Advanced Functional Materials*, **24**, 5211-5218. <https://doi.org/10.1002/adfm.201400474>
- [10] Hu, L., Wu, H., Zhu, T., *et al.* (2015) Tuning Multiscale Microstructures to Enhance Thermoelectric Performance of N-Type Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions. *Advanced Energy Materials*, **5**, Article ID: 1500411. <https://doi.org/10.1039/C5TC02263K>
- [11] Goldsmid, H.J. (2010) Introduction to Thermoelectricity. Springer, Berlin. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-00716-3>
- [12] Shi, W., Wu, F., Wang, K., Yang, J., Song, H. and Hu, X. (2014) Preparation and Thermoelectric Properties of Yttrium-Doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Flower-Like Nanopowders. *Journal of Electronic Materials*, **43**, 3162-3168. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3220-4>
- [13] Ivanov, O., Yaprntsev, M., Lyubushkin, R. and Soklakova, O. (2018) Enhancement of Thermoelectric Efficiency in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via Rare Earth Element Doping. *Scripta Materialia*, **146**, 91-94. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.031>
- [14] Wu, F., Song, H., Jia, J. and Hu, X. (2014) Thermoelectric Properties of Rare Earth-Doped N-Type  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  Nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*, **37**, 1007-1012. <https://doi.org/10.1007/s12034-014-0038-x>
- [15] Wu, F., Song, H., Gao, F., Shi, W., Jia, J. and Hu, X. (2013) Effects of Different Morphologies of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Nanopowders on Thermoelectric Properties. *Journal of Electronic Materials*, **42**, 1140-1145. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2541-z>
- [16] Wu, F., Wang, W., Hu, X. and Tang, M. (2017) Thermoelectric Properties of I-Doped N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Material Prepared by Hydrothermal and Subsequent Hot Pressing. *Progress in Natural Science: Materials International*, **27**, 203-207. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.02.009>
- [17] Shi, X., Ai, X., Zhang, Q., Lu, X., Gu, S., Su, L., *et al.* (2020) Enhanced Thermoelectric Properties of Hydrothermally Synthesized N-Type Se&Lu-Codoped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . *Journal of Advanced Ceramics*, **9**, 424-431. <https://doi.org/10.1007/s40145-020-0382-9>
- [18] Meroz, O., Elkabets, N. and Gelbstein, Y. (2019) Enhanced Thermoelectric Properties of N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  Alloys following Melt-Spinning. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 2090-2095. <https://doi.org/10.1021/acsapem.9b02133>
- [19] Jung, S.J., Lee, B.H., Kim, B.K., Lim, S.-S., Kim, S.K., Kim, D.-I., *et al.* (2018) Impurity-Free, Mechanical Doping for the Reproducible Fabrication of the Reliable N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Based Thermoelectric Alloys. *Acta Materialia*, **150**, 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.061>
- [20] Zebarjadi, M., Esfarjani, K., Dresselhaus, M.S., Ren, Z.F. and Chen, G. (2012) Perspectives on Thermoelectrics: From Fundamentals to Device Applications. *Energy & Environmental Science*, **5**, 5147-5162. <https://doi.org/10.1039/C1EE02497C>
- [21] Liu, Y., Zhang, Y., Lim, K.H., Ibáñez, M., Ortega, S., Li, M., *et al.* (2018) High Thermoelectric Performance in Crystallographically Textured N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  Produced from Asymmetric Colloidal Nanocrystals. *ACS Nano*, **12**, 7174-7184. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b03099>
- [22] Ivanov, O., Yaprntsev, M. and Vasil'ev, A. (2020) Anisotropy of the Grain Size Effect on the Electrical Resistivity of n-Type  $\text{Bi}_{1.9}\text{Gd}_{0.1}\text{Te}_3$  Thermoelectric Textured by Spark Plasma Sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**, 3431-3436. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.048>
- [23] Tang, Z., Hu, L., Zhu, T., Liu, X. and Zhao, X. (2015) High Performance N-Type Bismuth Telluride Based Alloys for Mid-Temperature Power Generation. *Journal of Materials Chemistry C*, **3**, 10597-10603. <https://doi.org/10.1039/C5TC02263K>
- [24] Hwang, J.Y., Choi, S., Kim, S., Lim, J.-H., Kim, S.-I., Choi, S.-M., *et al.* (2020) Hf-Doping Effect on the Thermoelectric Transport Properties of n-Type  $\text{Cu}_{0.01}\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ . *Applied Sciences*, **10**, Article No. 4875. <https://doi.org/10.3390/app10144875>
- [25] Cha, J., Zhou, C., Cho, S.P., Park, S.H. and Chung, I. (2019) Ultrahigh Power Factor and Electron Mobility in N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\% \text{Cu}$  Stabilized under Excess Te Condition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 30999-31008. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b10394>
- [26] Cho, H., Back, S.Y., Yun, J.H., Byeon, S., Jin, H. and Rhyee, J.-S. (2020) Thermoelectric Properties and Low-Energy Carrier Filtering by Mo Microparticle Dispersion in an N-Type  $(\text{CuI})_{0.003}\text{Bi}_2(\text{Te, Se})_3$  Bulk Matrix. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 38076-38084. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c09529>
- [27] Pan, Y., Wei, T.R., Wu, C.F. and Li, J.-F. (2015) Electrical and Thermal Transport Properties of Spark Plasma Sintered N-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  Alloys: The Combined Effect of Point Defect and Se Content. *Journal of Materials Chemistry C*,



- 3, 10583-10589. <https://doi.org/10.1039/C5TC02219C>
- [28] Wang, Y., Liu, W.D., Gao, H., Wang, L.-J., Li, M., Shi, X.-L., *et al.* (2019) High Porosity in Nanostructured N-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Obtaining Ultralow Lattice Thermal Conductivity. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 31237-31244. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b12079>
- [29] Hong, M., Chasapis, T.C., Chen, Z.G., Yang, L., Kanatzidis, M.G., Jeffrey Snyder, G., *et al.* (2016) N-Type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub> Nanoplates with Enhanced Thermoelectric Efficiency Driven by Wide-Frequency Phonon Scatterings and Synergistic Carrier Scatterings. *ACS Nano*, **10**, 4719-4727. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b01156>
- [30] Wu, Y., Yu, Y., Zhang, Q., Zhu, T.J., Zhai, R.S. and Zhao, X.B. (2019) Liquid-Phase Hot Deformation to Enhance Thermoelectric Performance of n-type Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions. *Advanced Science*, **6**, Article ID: 1901702. <https://doi.org/10.1002/advs.201901702>
- [31] Zhu, T., Liu, Y., Fu, C., Heremans, J.P., Snyder, J.G. and Zhao, X.B. (2017) Compromise and Synergy in High-Efficiency Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605884. <https://doi.org/10.1002/adma.201605884>
- [32] Yaprıntsev, M., Lyubushkin, R., Soklakova, O. and Ivanov, O. (2018) Effects of Lu and Tm Doping on Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Compound. *Journal of Electronic Materials*, **47**, 1362-1370. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5940-8>
- [33] Rowe, D.M. (2018) CRC Handbook of Thermoelectric. CRC Press, Boca Raton.
- [34] Kim, C., Baek, J.Y., Lopez, D.H., Kim, D.H. and Kim, H. (2018) Interfacial Energy Band and Phonon Scattering Effect in Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Polypyrrole Hybrid Thermoelectric Material. *Applied Physics Letters*, **113**, Article ID: 153901. <https://doi.org/10.1063/1.5050089>
- [35] Sun, Y., Di, C.A., Xu, W. and Zhu, D. (2019) Advances in N-Type Organic Thermoelectric Materials and Devices. *Advanced Electronic Materials*, **5**, Article ID: 1800825. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800825>
- [36] Liu, W., Hu, J., Zhang, S., Deng, M., Han, C.-G. and Liu, Y. (2017) New Trends, Strategies and Opportunities in Thermoelectric Materials: A Perspective. *Materials Today Physics*, **1**, 50-60. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.06.001>
- [37] Du, Y., Xu, J., Paul, B. and Eklund, P. (2018) Flexible Thermoelectric Materials and Devices. *Applied Materials Today*, **12**, 366-388. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2018.07.004>
- [38] Siddique, A.R.M., Mahmud, S. and Van Heyst, B. (2017) A Review of the State of the Science on Wearable Thermoelectric Power Generators (TEGs) and Their Existing Challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **73**, 730-744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.177>
- [39] Hyland, M., Hunter, H., Liu, J., Veety, E. and Vashae, D. (2016) Wearable Thermoelectric Generators for Human Body Heat Harvesting. *Applied Energy*, **182**, 518-524. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.08.150>
- [40] Li, C., Jiang, F., Liu, C., Liu, P. and Xu, J. (2019) Present and Future Thermoelectric Materials toward Wearable Energy Harvesting. *Applied Materials Today*, **15**, 543-557. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.04.007>