

· 研究进展 ·

立足基础 面向应用 构筑热电科学与技术创新链

——“热电材料与器件”重点项目群结题综述

谭业强¹ 席丽丽² 张文清^{2,5} 唐新峰³
陈立东^{4*} 张清杰³ 陈克新¹ 苗鸿雁^{1*}

1. 国家自然科学基金委员会 工程与材料科学部, 北京 100085
2. 上海大学 材料基因组工程研究院, 上海 200444
3. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070
4. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050
5. 南方科技大学 材料科学与工程系, 深圳 518055

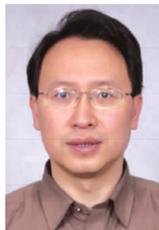
[摘要] 国家自然科学基金重点项目群“热电材料和器件的基础研究”历时5年(2017年1月至2021年12月)完成。该重点项目群针对热电材料电、热输运协同调控关键科学问题,开展热电材料的微观结构设计、可控制备、器件设计集成等研究,在多元强弱化学键及亚晶格结构热电材料、电热输运理论、多场耦合可控制备、级联器件设计集成等方面取得了一系列创新成果。本文主要综述该重点项目群的统筹和立项背景、科学问题、组织实施过程、重要创新成果、总体完成情况等,并展望了热电材料科学与应用技术的未来发展趋势。

[关键词] 重点项目群;热电材料;结构设计;可控制备;器件设计集成

热电材料是利用泽贝克(Seebeck)和佩尔捷(Peltier)效应实现热—电直接转换的绿色能源材料,在工业余(废)热发电、微小温差发电、空间特殊电源、快速制冷与精确温控等技术领域具有重要的应用。热电材料由无量纲性能优值 ZT ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度) 表征, 可知决定热电材料性能的电、热输运性质的物理参数间相互耦合, 难以独立调控。因此, 深刻理解电热输运微观机理、实现电声协同调控, 一直是热电材料研究的核心科学问题。传统高性能热电材料主要是窄带半导体, 如 Bi_2Te_3 基材料。20 世纪 90 年代后, 热电材料研究进入了前所未有的快速发展期, 新体系、新概念、新设计方法及新制备方法为热电材料科学与应用技术的发展带来了生机。但是, 对于高性能热电化合物的结构设计原理还缺乏系统性认识, 对复合热电材料的界面作用机制尚未形成清晰的认知。此外, 大温差服役



陈立东 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员, 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室主任, 国家杰出青年科学基金获得者。主持国家自然科学基金创新研究群体项目等。主要从事热电材料的设计合成、热电器件集成与应用技术的研究。曾获国家自然科学基金二等奖和国家技术发明奖二等奖等奖项。



苗鸿雁 教授, 现任国家自然科学基金委员会工程与材料科学部副主任。



谭业强 副研究员, 现任国家自然科学基金委员会工程与材料科学部材料科学一处无机非金属材料学科项目主任。

收稿日期: 2022-12-07; 修回日期: 2023-03-03

* 通信作者, Email: cld@mail.sic.ac.cn; miaohy@nsfc.gov.cn

环境下高效率、高可靠热电器件的结构优化设计方法尚未建立,制约了高性能热电材料的创制与器件的实际应用。

国家自然科学基金委员会(以下简称“自然科学基金委”)及时准确地把握国家对热电材料的战略需求及我国热电材料的发展现状,多次组织相关专家开展热电材料主题的发展战略研讨,在一些重大挑战和重要科学问题上逐渐形成共识,并于 2014 年开始统筹规划“热电材料和器件的基础研究”重点项目群,于 2017—2021 年组织实施该重点项目群。重点项目群围绕高性能热电材料的设计、结构调控与器件集成等问题开展基础性和创新性研究,旨在解决高性能热电材料的设计、结构调控与器件集成过程中所面临的关键科学问题和技术瓶颈,推动我国热电材料科学和应用技术的快速发展。

1 项目群的科学问题与组织实施

1.1 热电材料与器件研究的科学问题梳理

热电材料中热-电协同运输的实现依赖于材料多尺度结构。化合物的晶体结构和化学键性质直接影响化合物的电子与声子结构,同时界面纳微尺度结构对电子、声子的输运产生的散射严重影响宏观热输运性质;另一方面,器件的结构与结合界面的物理化学性质直接影响材料热电性能的有效发挥,影响器件的效率与服役性能。因此,化合物的结构设计、界面结构调控、器件优化设计成为热电科学与技术领域最受关注的核心问题。

1.1.1 新型热电化合物设计—亚晶格工程和半晶态热电化合物

“电子晶体—声子玻璃(Phonon Glass-Electron Crystal, PGEC)”是 20 世纪 90 年代由 Slack 提出的热电材料设计新理念,更是一个理想热电材料结构-性能关系特征的基本阐释。强-弱化学键共存结构为实现 PGEC 提供了结构调控的有效途径。不同亚晶格表现出不同的结构特征,这种多化学键共存的化学键等级结构为实现电、热输运性质的独立调控提供了巨大的空间。首先,需建立热电化合物内部“强”-“弱”化学键的基本描述方法;其次,需阐释半晶态及动态结构中的长程序、短程序、中程序的结构特征,进而揭示其对电子/声子选择性散射以及电-热-磁多功能耦合调控机制,从而建立强弱化学键共存化合物体系中电、热输运性能优化原理。

1.1.2 复合热电材料中的界面调控与电热输运机制

材料微结构及与其紧密耦合的界面,可对复合

热电材料中的电子和声子相互作用以及电热输运性质和材料结构稳定性产生重要影响。近十余年来,纳米化和纳米结构已成为热电输运性质协同调控的有效手段,大幅提升了多种材料体系热电性能,得到了广泛研究。然而,界面结构对电、热输运性质影响的本质规律,特别是界面能量过滤效应、界面声子散射效应和量子限域效应等物理机制及影响因素仍缺乏系统的认识。因此,在多尺度和多相复合热电材料中,界面结构的精确表征、控制原理、对电热输运的影响规律、服役环境下的演化规律和稳定性等都是制约复合热电材料性能提高和应用的科学瓶颈。

1.1.3 高效高可靠热电器件的设计与制备技术

热电器件的转换效率不仅受制于热电材料的 ZT 值,同时,器件的拓扑结构、热电材料与电极或异质热电材料间的界面电(热)阻等对器件的转换效率均会产生严重的影响。 Bi_2Te_3 等单级热电器件的设计制备技术比较成熟,但是,基于一维简化模型的传统器件设计方法无法实现多种热电材料叠加的宽温域级联器件的结构优化,并且在大温差服役环境下器件的失效将变得更加严重。高效率、高可靠、长寿命热电器件的设计集成成为制约热电转换技术普及应用的瓶颈。

1.2 重点群立项和组织实施过程

2014—2015 年,自然科学基金委工程与材料科学部组织专家开展了多次研讨,结合热电材料科学发展前沿和应用需求,基于有限目标和重点支持的原则,确定了拟资助的四个热电重点项目群指南方向:(1) 新型半导体热电材料设计与合成-亚晶格工程与电热输运调控;(2) 拓扑绝缘体热电效应、电子结构调控与电热输运新机制;(3) 复合热电材料中纳微尺度微结构调控与界面诱导电热输运新机制;(4) 高效、高可靠热电器件的拓扑结构与界面结构优化设计。

经竞争性申报和评审,该重点项目群有三个项目获批资助,分别为:项目一,基于亚晶格工程的热电化合物设计和性能调控研究(张文清/上海大学);项目二,复合热电材料中的界面调控与电热输运(唐新峰/武汉理工大学);项目三,高性能热电器件设计原理与集成技术关键科学问题研究(陈立东/中国科学院上海硅酸盐研究所)。该重点项目群于 2016 年启动,2017 年正式实施,经过五年的精诚合作与协同攻关,2022 年 3 月 22 日,自然科学基金委工程与材料科学部组织召开结题审查会议,专家组听取了重点项目群整体情况和三个项目的汇报,一致认为:

本重点项目群创新成绩突出,共同探讨了热电科学领域的前沿科学问题与瓶颈技术问题,深化了对热电材料瓶颈问题的理解,明晰了对重大应用的判断与认识,提升了项目实施的质量,同时也培养了一批青年科研骨干。

自然科学基金委通过重点项目群的资助模式,汇聚多家单位的优势科研力量,共享优势平台与数据资源,解决热电材料多层次科学问题,提升了项目执行效果,避免“闭门造车”。“热电材料和器件的基础研究”重点项目群内各个重点项目拟解决的关键科学问题、技术难题及研究目标环环相扣、层层递进,全面覆盖高性能热电材料的设计、可控制备及器件集成全链条。重点项目群既强调项目之间相互协调,又重视各项目的独立研究。在“有限目标”的原则下开展深入系统研究,推动我国热电材料基础科学与应用技术的发展。

2 重点项目群研究成果总结

重点项目群围绕热电材料的微观结构设计、可控制备、器件设计集成等开展了系统深入的研究,取得了一系列创新成果。其中项目一建立了热电材料的电输运/热输运性能预测方法、软件平台及数据库,并设计了新的热电化合物和阐明了性能调控机制;项目二与项目一的理论设计密切合作,开展热电化合物的微结构设计,研究了复合界面调控及界面微结构调控机制,探索了界面势垒和自旋轨道耦合等效应,所制备的材料不仅为项目三提供独立基元,还向项目一反馈性能数据促使其优化理论模型;项目三建立了基于全参量三维模型的器件结构优化设计方法,实现了热电器件的集成,发展了器件服役性能与寿命预测方法,并向项目一和项目二输出应用性能数据,进一步改善理论模型和制备技术。下面介绍部分代表性成果。

2.1 具有亚晶格特征的热电新材料设计与性能调控

(1) 针对传统热电材料热电性能参数相互耦合、难以实现热—电输运协同调控等关键科学问题,开展具有强—弱化学键等亚晶格结构化合物的热电性能研究,建立了亚晶格层面结构—性能关系,阐明了强—弱化学键对热电输运性能的影响机制。利用热电材料电热输运性能的预测方法和软件、数据库平台开展了典型亚晶格特征类金刚石化合物体系的性能预测和筛选;发展了兼顾计算效率与精度的电子弛豫时间计算方法,并将之集成于数据库的电输

运性质模块,在类金刚石结构等化合物中发现了一些新型热电材料,性能 $ZT > 1$, 并得到实验证实^[1-3]。除此之外,重点项目群还通过机器学习方法开展了热电材料性能预测研究^[4]。国内外相关研究小组也借鉴本重点项目群开发的软件和方法开展了热电新材料的探索工作。结合亚晶格工程思路,本重点项目群设计并构建了一个包含基体(PbSe)和第二相的相分离体系,并利用温度升高过程中第二相的逐渐溶解在基体中引入了Cu间隙原子,从而实现了在全温区范围内对载流子浓度的优化(见图1)。提出利用亚晶格进行“动态”掺杂,显著提升了PbSe/Cu₂Se等多个体系宽温区热电性能, $ZT \sim 2.0$ ^[5, 6];结合亚晶格调控与有序—无序结构共存,获得系列新型Half-Heusler TiRu_{1+x}Sb等化合物,通过操纵半赫斯勒合金晶体学空位实现晶体结构和电子能带结构的设计与调控,并获得新奇物性,为探索相关新材料提供了新的路径^[7]。

(2) 通过精细表征调控亚晶格结构,优化热导率,实现热电性能提升。通过微结构精细表征,可以研究亚晶格结构中元素分布、化学键特性、电子结构及其与电热输运性质的关联,并在类金刚石结构的四元化合物阳离子亚晶格占位、SnSe的单晶晶格间缺陷、亚晶格无序诱导高熵等研究中实现了电热输运性能的选择性调控及优化设计^[8-10]。揭示了SnSe等多个层状亚晶格的微观特征,理解其微结构—物理性能关系,并获得 $ZT > 2.0$ 的高性能热电材料。

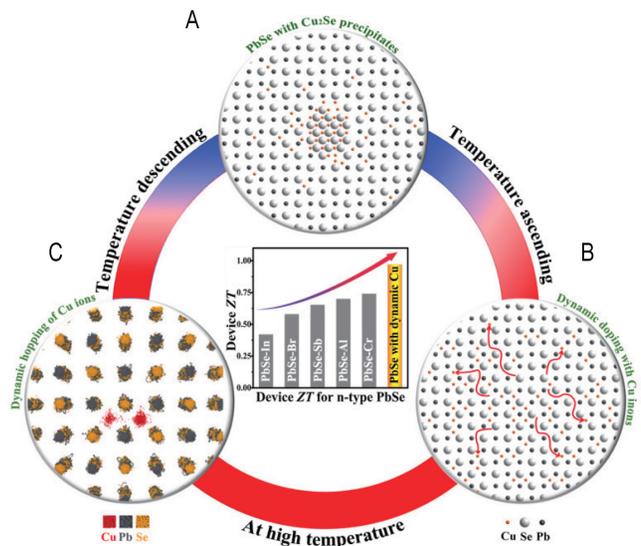


图1 间隙原子动态掺杂示意图^[6]: A. 低温下体系由PbSe基体及富Cu第二相构成, B. 随温度升高Cu原子逐渐进入晶格间隙形成动态n型掺杂, C. 高温下晶格间隙中的Cu剧烈振动极大地降低了材料的热导率

2.2 材料制备科学和复合材料的界面调控

重点项目群发展了自蔓延燃烧合成原位复合及分子束外延等复合热电材料的界面结构调控技术,建立了角分辨光电子能谱和扫描隧道显微镜等界面电子、原子结构表征方法,制备出具有特殊界面结构的 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{BiCuSeO}$ 、 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{MnTe}/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{SnTe}/\text{MgAgSb}$ 等多尺度和多相复合热电材料,阐明和揭示了双电层效应、载流子智能调控、界面电荷转移等大幅提升热电性能和服役稳定性的新物理效应和新机制。

(1) 通过多重界面结构设计实现了 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{BiCuSeO}$ 复合热电材料的热电性能与化学稳定性的同时优化。 Cu_2Se 化合物一直是国际上高度关注的重要热电材料体系,但由于该结构的特殊性使其具有快离子导体特性,铜离子(Cu^+)极易迁移,故该材料在制备和服役条件下极其不稳定。从 20 世纪 50 年代开始,美国 JPL 实验室和 3M 公司等机构一直在致力于解决该材料的稳定性问题,但并未取得突破。本重点项目群采用自主发展的热电材料自蔓延高温合成原位复合技术,快速制备出具有特殊界面结构的 $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{BiCuSeO}$ 复合材料(图 1),不仅大幅提高了 Cu_2Se 材料的稳定性,而且在模拟服役条件下能够保持,还将热电性能优值 ZT 提高至 2.7,为国际上报道的最好水平之一。另一方面,在复合材料的原位制备过程中, Cu 空位会在 Cu_2Se 基体及 BiCuSeO 第二相中发生内扩散,进而调节基体材料

中的载流子浓度,使其在很宽的温度及成分范围内均处于最优载流子浓度区间。这种特殊的相界面特征和 Cu 空位内扩散行为,显著提高了材料的化学稳定性和热电性能,实现了热电性能与化学稳定性同时优化的目标。该研究为快离子导体热电材料的性能与化学稳定性协同优化提供了重要指导,同时为其他快离子导体材料离子迁移行为的研究提供了重要借鉴^[11]。

(2) 发现了 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 异质结层间耦合新效应。 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 和 Bi_2Te_3 分别是理论预测的潜在量子自旋霍尔(Quantum Spin Hall, QSH)绝缘体材料和重要的室温热电材料。设计和制备 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 异质结和超晶格为调控拓扑电子结构以及优化热电性能提供了新的材料体系,也为深刻揭示界面效应优化热电运输的物理本质提供了重要思路。 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 异质结的电子结构理论计算表明, $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 和 Bi_2Te_3 之间大的功函数差异产生了较强的层间耦合作用,引起了自旋轨道耦合(Spin-Orbit Coupling, SOC)近邻效应和获得了大的拓扑带隙(达 40 meV)。 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2/\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 异质结的分子束外延制备和表征发现,强的层间作用抑制了 2H 相的形成,并获得了近乎纯相的 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 物相。扫描隧道显微镜和角分辨光电子能谱精细表征证实, $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 导带和价带出现了明显的分离,并揭示 SOC 近邻效应是 $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ 中拓扑带隙打开的物理机制和有效途径^[12]。

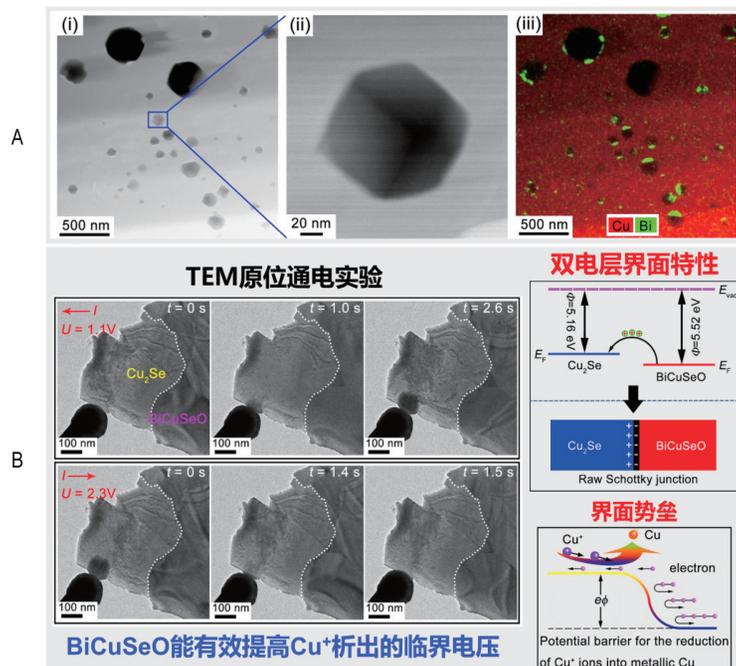


图 2 A. 自蔓延反应合成结合快速烧结技术制备 $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{BiCuSeO}$ 复合热电材料的 TEM 分析结果, B. $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{BiCuSeO}$ 复合热电材料的异质界面调控机制^[11]

2.3 新型高效热电器件的设计和研制

(1) 建立了器件结构优化设计方法,设计制备高转换效率热电器件。针对传统的一维能量平衡模型无法实现对器件结构与性能关系的精确仿真、难以实现器件拓扑结构的优化设计的瓶颈问题,本重点项目群建立了基于材料热电性能参数(温度函数)、寄生能量损失、器件拓扑结构等多参量的器件输出特性的三维仿真模型,该模型充分考虑了热电材料性能与温度的非线性关系和热电器件内部的能量损失对器件性能的影响,并运用有限元计算对单级和级联器件的输出性能(功率、效率、内阻、电压、电流等)进行仿真模拟和结构优化设计^[13]。针对界面材料筛选困难、界面结构设计无规则可循的现状,提出了基于“反应—扩散”模型的扩散阻挡层材料筛选的半定量准则,即合适的扩散阻挡层需要拥有两方面特性:一是界面反应能较小,以利于生成紧密结合界面;二是活性元素扩散势垒越大,以阻挡界面附近元素的高温扩散^[14]。基于该判据,对方钴矿(Skutterudite, SKD)、半赫斯勒(Half-Heusler, HH)等热电材料筛选出具有优异高温稳定性的界面层材料^[14, 15]。使用优化的SKD、HH以及商业碲化铋合金(Bismuth Telluride, BT),采用本重点项目群开发的界面层材料与集成技术,并基于三维多参量仿真设计,设计制备了系列单级和级联器件:单级SKD器件转换效率达10.2%($T_h = 598\text{ }^\circ\text{C}$);单

级HH器件转换效率达10.5%($T_h = 773\text{ }^\circ\text{C}$),同时功率密度达 3.1 W cm^{-2} ;SKD/BT级联器件和HH/BT级联器件的最大转换效率分别达12%($T_h = 578\text{ }^\circ\text{C}$)和12.4%($T_h = 740\text{ }^\circ\text{C}$)^[13-17]。系统开展了热电器件服役行为研究,初步建立了器件服役寿命预测及可靠性评价方法,为热电发电工程应用提供设计依据^[18-21]。

(2) 发现了室温无机塑性热电材料,研制出高性能柔性热电器件。传统无机热电材料都是脆性材料,很难满足可穿戴电子等对柔性或异型热电器件的需求。本重点项目群发现 $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ 等半导体材料在室温具有与金属相媲美的塑性变形特性^[22],通过固溶和化学缺陷调控制备了兼具良好塑性变形能力和较高热电性能的p型和n型热电材料,在室温时热电优值最高达0.44(图3)^[23]。在获得高性能无机柔性热电材料的基础上,制备了由n型 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ 热电臂和p型Pt-Rh线构成的面内型柔性热电发电器件(图3),柔性器件在20 K温差下最大归一化功率密度达到 0.08 W m^{-1} ^[23]。研制了有机/无机复合柔性热电材料与器件,采用湿化学方法在含有Se纳米线的溶液中同时添加 Ag^+ 和 Cu^{2+} ,制备了由多孔尼龙膜支撑的柔性n型 $\text{Ag}_2\text{Se}/\text{CuAgSe}/\text{Ag}$ 热电复合膜,具有较高的载流子迁移率($253\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$),室温下最大功率因子达到 $1593.9\text{ }\mu\text{W m}^{-1}\text{ K}^{-2}$ ^[24, 25]。

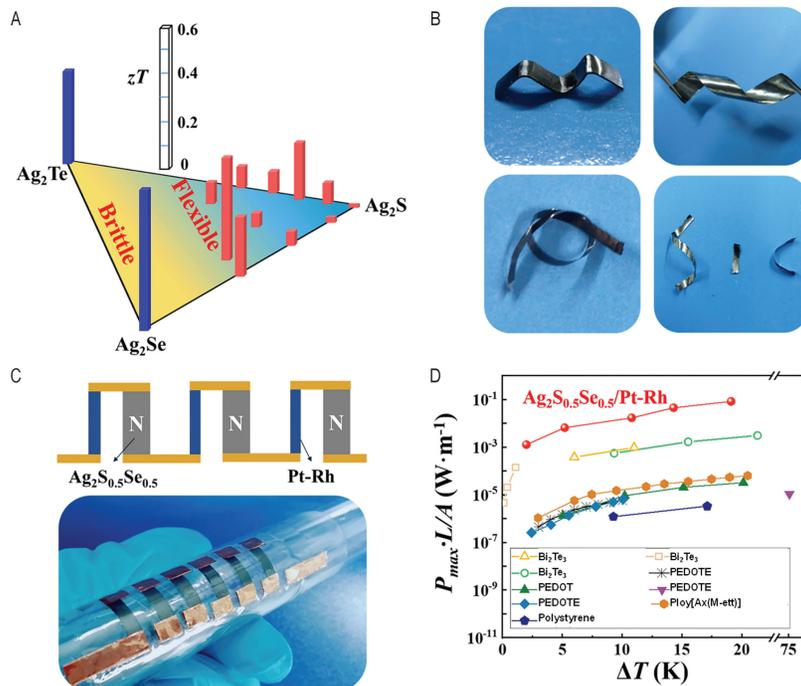


图3 A. $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_2\text{Te}$ 体系的“塑性- zT ”相图, B. Ag_2S 基柔性热电材料的优异力学性能, C. Ag_2S 基柔性热电器件的示意图和实物图, D. Ag_2S 基柔性热电器件与其他已报道的柔性热电器件的功率密度对比

2.4 项目研究成果的影响力

在该重点项目群的资助下,项目组科学家在 *Science*、*Nature Materials*、*Nature Communications*、*Advanced Materials*、*Advanced Functional Materials*、*Journal of the American Chemical Society*、*Energy & Environmental Science* 等期刊上发表学术论文 180 余篇,出版专著 2 部,申请/授权国家发明专利 30 余项,申请软件著作权 4 项,获得教育部自然科学奖二等奖、深圳市自然科学奖二等奖、上海市自然科学奖一等奖各 1 项。培养了国内热电材料领域的一批中青年科学家,包括但不限于:1 名美国物理学会会士 (APS Fellow) 入选者、1 名科技部“火炬计划”入选者、1 名国家自然科学基金优秀青年科学基金项目获得者、1 名国际热电学会优秀青年科学家以及 3 名国际热电学会优秀研究生奖获得者。

重点项目群取得的系统性研究成果在国内外具有较大的影响力,研究成果的积累进一步提升了研究团队承担国家重大项目的能力。重点项目群成员成功牵头申请科技部重点研发计划项目 2 项(变革性技术:高效热电磁全固态能源转换新材料与器件研究,负责人唐新峰;材料基因组专项:跨尺度高通量自动流程功能材料集成计算算法和软件,负责人张文清)。在多元强、弱化学键共存体系和类液态热电材料的设计和实现、复合材料快速制备和界面调控、无机柔性半导体材料和器件、高效率热电器件设计等方面的工作,得到了同领域广泛认可,对推动热电材料科学与应用技术的发展发挥了重要的作用。同时,也获得了国内外同行的认可与关注,项目组成员多次应邀参加国际学术会议并做邀请报告 40 多次。

3 对我国热电材料科学发展的支撑和未来展望

影响热电材料性能的几个重要参数间相互耦合,导致热电材料性能优化困难,其关键是实现电、热输运性能的协同调控。本重点项目群在深入理解晶格结构与性能间内在联系的基础上,基于导电亚晶格的能带工程,通过多种具有差异性功能的亚晶格设计,探索实现了电、热输运相对独立调控;发展了理论预测与实验相结合的高通量手段,为热电高性能材料的研发提供了一个重要研究范式;发展了热电器件结构设计方法与集成技术,打破了长期以来器件研发滞后的局面,显著加速了器

件研发与应用技术发展,为我国未来面向深空、深海等特种电源应用的热电器件研制提供技术支撑。本重点项目群的实施,深化了对自蔓延反应超快速合成以及“电场—温度场—压力场”耦合超快速、低温合成的热力学/动力学过程的理解,并且利用角分辨光电子能谱等表征新技术,结合理论计算揭示了双电层效应、界面势垒效应、载流子智能调控、界面电荷转移、界面散射等大幅提升热电性能和服役稳定性的新机制,相关成果为复合热电材料的超快速制备、电热输运性能优化和服役稳定性提升提供了重要指导。

经过几年的积累和探索,对于热电材料科学的基础性问题逐渐深化,一些重要新课题也逐渐呈现,若干方向亟需在未来获得支持。第一,热电器件的应用性研究亟需加快。近年来除了传统的废热发电和深空深海应用,面向微电子和通信技术的制冷和精确控温应用也发展很快,需要引起关注。第二,进一步拓展热电材料体系。通过引入基于不同功能亚晶格嵌套的结构设计思路及磁性作用等,实现热—电—磁耦合及其对于电热输运的协同调控,可成为实现变革性新材料体系和热电性能突破的重要思路。第三,结合材料大数据和人工智能方法实现热电材料及器件性能的提升,有望是一个全新的开放性课题。

自然科学基金委通过布局具有基础性和前瞻性的热电材料重点项目群,在秉持优先目标和重点支持的原则下支持三个重要方向,稳定了我国热电材料科学研究队伍,促成了对于热电材料科学和工程问题的系统积累,将对我国热电材料科学的发展产生积极影响。

参 考 文 献

- [1] Xi LL, Pan SS, Li X, et al. Discovery of high-performance thermoelectric chalcogenides through reliable high-throughput material screening. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(34): 10785—10793.
- [2] Li RX, Li X, Xi LL, et al. High-throughput screening for advanced thermoelectric materials: diamond-like ABX_2 compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 24859—24866.
- [3] 李鑫, 席丽丽, 杨炯. 热电材料的第一性原理高通量研究. *无机材料学报*, 2019, 34(3): 236—246.

- [4] Sheng Y, Wu YS, Yang J, et al. Active learning for the power factor prediction in diamond-like thermoelectric materials. *Npj Computational Materials*, 2020, 6: 171.
- [5] You L, Liu YF, Li X, et al. Boosting the thermoelectric performance of PbSe through dynamic doping and hierarchical phonon scattering. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(7): 1848—1858.
- [6] You L, Zhang JY, Pan SS, et al. Realization of higher thermoelectric performance by dynamic doping of copper in n-type PbTe. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(10): 3089—3098.
- [7] Dong ZR, Luo J, Wang CY, et al. Half-Heusler-like compounds with wide continuous compositions and tunable p-to n-type semiconducting thermoelectrics. *Nature Communications*, 2022, 13: 35.
- [8] Pan SS, Wang CY, Zhang QD, et al. $A_2Cu_3In_3Te_8$ ($a=Cd, Zn, Mn, Mg$): a type of thermoelectric material with complex diamond-like structure and low lattice thermal conductivities. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(12): 8956—8965.
- [9] Wu D, Wu LJ, He DS, et al. Direct observation of vast off-stoichiometric defects in single crystalline SnSe. *Nano Energy*, 2017, 35: 321—330.
- [10] Jiang BB, Yu Y, Cui J, et al. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance. *Science*, 2021, 371(6531): 830—834.
- [11] Yang DW, Su XL, Li J, et al. Blocking ion migration stabilizes the high thermoelectric performance in Cu_2Se composites. *Advanced Materials*, 2020, 32(40): 2003730.
- [12] Zhang C, Liu W, Zhan FY, et al. Tendency of gap opening in semimetal $1T'-MoTe_2$ with proximity to a 3D topological insulator. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(35): 2103384.
- [13] Zhang QH, Liao JC, Tang YS, et al. Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(4): 956—963.
- [14] Chu J, Huang J, Liu RH, et al. Electrode interface optimization advances conversion efficiency and stability of thermoelectric devices. *Nature Communications*, 2020, 11: 2723.
- [15] Gu M, Bai SQ, Wu JH, et al. A high-throughput strategy to screen interfacial diffusion barrier materials for thermoelectric modules. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(7): 1179—1187.
- [16] Xing YF, Liu RH, Liao JC, et al. A device-to-material strategy guiding the “double-high” thermoelectric module. *Joule*, 2020, 4(11): 2475—2483.
- [17] Xing YF, Liu RH, Liao JC, et al. High-efficiency half-Heusler thermoelectric modules enabled by self-propagating synthesis and topologic structure optimization. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(11): 3390—3399.
- [18] Li JW, Huang H, Liu RH, et al. Influence of structural factors on thermal stress in skutterudite-based thermoelectric module. *Functional Materials Letters*, 2021, 14(4): 2151013.
- [19] Chu J, Gu M, Liu RH, et al. Interfacial behaviors of p-type $Ce_yFe_xCo_{4-x}Sb_{12}/Nb$ thermoelectric joints. *Functional Materials Letters*, 2020, 13(5): 2051020.
- [20] Wang X, Gu M, Liao JC, et al. High temperature interfacial stability of $Fe/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ thermoelectric elements. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(2): 197—202.
- [21] Shao X, Liu RH, Wang L, et al. Interfacial stress analysis on skutterudite-based thermoelectric joints under service conditions. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, 35(2): 224—230.
- [22] Shi X, Chen HY, Hao F, et al. Room-temperature ductile inorganic semiconductor. *Nature Materials*, 2018, 17(5): 421—426.
- [23] Liang JS, Wang T, Qiu PF, et al. Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(10): 2983—2990.
- [24] Ding YF, Qiu Y, Cai KF, et al. High performance n-type Ag_2Se film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 841.
- [25] Meng QF, Qiu Y, Cai KF, et al. High performance and flexible polyvinylpyrrolidone/Ag/Ag₂Te ternary composite film for thermoelectric power generator. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33254—33262.

Extending the Innovation Chain for Thermoelectrics: From Basic Research to Applications

Ye qiang Tan¹ Lili Xi² Wenqing Zhang^{2, 5} Xinfeng Tang³
Lidong Chen^{4*} Qingjie Zhang³ Kexin Chen¹ Hongyan Miao^{1*}

1. Department of Engineering and Material Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085

2. Material Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444

3. State Key Laboratory of New Composite Technology, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070

4. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050

5. Materials Science and Engineering, South University of Science and Technology, Shenzhen 518055

Abstract The Key Program Group of National Natural Science Foundation of China, “Basic Research on Thermoelectric Materials and Devices”, was officially launched in January 2017, and successfully concluded in December 2021. Over the past five years, investigators of the Key Program Group have focused on the key scientific issues of the coordinated regulation of electrical and thermal transports of thermoelectric materials, and carried out systematic and in-depth research on the microstructure design of thermoelectric materials, controllable preparation of composite materials, design and integration of high-efficiency thermoelectric devices, etc. A series of important research achievements have been made, such as those in the design and implementation of multiple strong and weak chemical bond coexistence systems, electrical and thermal transport of materials with ordered-disordered structures, the preparation of thermoelectric composites with controllable structure regulation, and the design and integration of high-performance segmented devices. This paper mainly summarizes the overall planning, project background, scientific issues, implementation process and important innovative achievements of the Key Program Group. Discussions on the future development trend of thermoelectric material science and application technology are also briefly delivered.

Keywords Key Program Group; thermoelectric materials; structural design; controllable fabrication; device design integration

(责任编辑 张强)

* Corresponding Authors, Email: cld@mail.sic.ac.cn; miaohy@nsfc.gov.cn