

Te 基热电器件反常界面层生长行为及界面稳定性研究

苗鑫¹, 闫世强¹, 韦金豆¹, 吴超¹, 樊文浩², 陈少平¹

(太原理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 物理学院, 太原 030024)

摘要: 单质 Te 具有优异的热电优值(ZT), 但其与金属电极连接界面处的剧烈元素交互扩散及反应会引入较大的接触电阻率(ρ_c), 导致器件的转换效率(η)较低。因此, 寻找合适的阻挡层来优化 Te 与金属电极间的连接至关重要。本研究基于梯度结构报道了一种宽相场 Ni-Te 合金阻挡层 NiTe_{2-m} (Ni_xTe ($x=0.500\sim0.908$))。结果表明, 当 $x=0.500$ 时, $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ 器件的界面处无任何反应层及微观缺陷, ρ_c 小于 $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, η 在 180 K 温差(热端温度 473 K)时达到了理论值的 75%。同时, 界面具有良好的热稳定性, 在 473 K 老化期间, 界面微观组织、 ρ_c 以及 η 无明显变化。当 $x>0.500$ 时, 界面反应层厚度随 x 增大而逐渐减小, 即主导界面反应层生长行为的因素并非常规的界面反应能及浓度梯度等热力学因素。进一步分析表明, 反常生长源于动力学因素中的“原子空位”对反应层生成的迟滞作用。

关键词: Te; 热电器件; 扩散动力学; 阻挡层; 热稳定性

中图分类号: TN377 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)08-0903-08

Interface Layer of Te-based Thermoelectric Device: Abnormal Growth and Interface Stability

MIAO Xin¹, YAN Shiqiang¹, WEI Jindou¹, WU Chao¹, FAN Wenhao², CHEN Shaoping¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Physics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Though Te has excellent figure of merit (ZT), the severe element diffusion and reaction at the Te/metallic-electrodes interface render high contact resistivity (ρ_c) and low device conversion efficiency (η). Therefore, it is critical to develop suitable barrier layers for optimizing the bonding between Te and metallic electrodes. In this work, an appropriate barrier layer, NiTe_{2-m} (Ni_xTe ($x=0.500\sim0.908$)), was screened based on gradient structure. No reaction layers and defects at the interface of $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ were detected before and after aging at 473 K. Low ρ_c (less than $10\ \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$) and high η (about 75% of the theoretical value under a temperature difference of 180 K (hot end: 473 K)) were achieved and maintained stable during aging, showing excellent thermal stability of the interface. When $x>0.500$, the thickness of the interface reaction layer decreased with x increasing, showing the retarding effect dominating the growth behavior of interface reaction layer not from the usual thermodynamic factors, such as interface reaction energy and composition gradient, but from the “atom vacancy” on formation of the reaction layer.

Key words: Te; thermoelectric device; diffusion dynamic; barrier; thermal stability

收稿日期: 2024-01-30; 收到修改稿日期: 2024-02-20; 网络出版日期: 2024-04-19

基金项目: 国家自然科学基金(52202277); 山西省科技合作与交流专项项目(202104041101007); 山西省省筹资金资助回国留学人员科研项目(2023-083)

National Natural Science Foundation of China (52202277); Special Project of Science and Technology Cooperation and Exchange of Shanxi Province (202104041101007); Shanxi Scholarship Council of China (2023-083)

作者简介: 苗鑫(1999-), 男, 硕士研究生. E-mail: miaoxin0242@link.tyut.edu.cn

MIAO Xin (1999-), male, Master candidate. E-mail: miaoxin0242@link.tyut.edu.cn

通信作者: 陈少平, 教授. E-mail: chenshaoping@tyut.edu.cn

CHEN Shaoping, professor. E-mail: chenshaoping@tyut.edu.cn

热电发电器件是一类基于 Seebeck 效应, 能实现热能向电能直接转换, 且无副产物排放的清洁能源装置^[1-3]。这种器件有望缓解资源枯竭和环境污染, 因此受到广泛关注。评估热电器件优劣的主要指标为转换效率(η)和热稳定性。热电材料的性能是决定 η 上限的重要因素, 以无量纲热电优值 $ZT=S^2T/\rho\kappa$ 为评价指标, 其中 T 、 S 、 ρ 、 κ 分别是绝对温度、Seebeck 系数、电阻率和热导率^[4-6]。材料的功率因子 $PF=S^2/\rho$ 。此外, η 还受到热电材料与电极间界面的影响^[7-9], 为了获得高的 η , 连接界面处的界面反应层 (Interface Reaction Layer, IRL) 厚度应小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ ^[10], 接触电阻率(ρ_c)应小于 $10\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ^[11], 这就要求界面有较高的惰性。惰性界面也有利于器件的热稳定性。

单质 Te 本征的能带嵌套结构以及准 1D 链状结构所形成的额外导电通路和固有的非协性使得 Te 本身具有良好的热电性能^[12-14]。Sb 掺杂能进一步提高材料的载流子浓度, 大幅降低材料的电阻率, 进而提高材料的 ZT, Sb 掺杂量为 1.5% 时, $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 的 ZT 可达到体系的最高值 0.9^[15]。且因单质 Te 组成简单, 老化过程中不易形成带电缺陷, 相比于化合物热电材料来说, 其性能波动更小, 是潜在的长期服役型热电材料, 具有广阔的发展前景。但 Te 非常活泼^[16], Te/电极界面常存在严重的反应及扩散, 从而导致 ρ_c 显著升高。如 Te 与 Al、Fe、Ag 剧烈反应^[17-19], Te/Al 的 IRL 厚度超过 $150\text{ }\mu\text{m}$, ρ_c 达到 $1000\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 数量级。Ni 因其相对惰性被认为是较合适的 Te 基热电器件的接触层^[20-22]。本课题组前期工作报道了 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}/\text{Al}$ 的 IRL 厚度仅为 Te/Al 的 10% 左右^[17]。尽管如此, $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 的 IRL 厚度仍然超过 $15\text{ }\mu\text{m}$, 且界面处有大量聚集的孔洞, 界面性能及稳定性仍然较差, 单臂转换效率仅为 0.2%, 573 K 老化 30 d 后, ρ_c 提高 150%。如何提高 Te/Ni 界面惰性成为限制 Te 基热电器件应用的主要问题。

目前解决界面附近元素扩散及反应的有效手段为在热电材料和电极之间引入阻挡层形成梯度结构^[23-27], 其优点在于降低了界面两侧元素的浓度差, 在削弱原子扩散驱动力的同时不会引入体系外的掺杂原子。根据 Ni-Te 相图^[28], NiTe_{2-m} ($m=0\sim0.908$) 和 Te 之间最小的 Te 和 Ni 浓度差是作为阻挡层的首选。但值得注意的是, NiTe_{2-m} 是 Ni-Te 相图中 Te 成分含量最高的宽相场相(为方便热力学计算及描述, 后文若无特别说明, 将以 Ni_xTe 代替 NiTe_{2-m}), 因此,

该相的化学计量偏差对界面的组织、性能和稳定性的影响是值得关注的问题。本研究采用固相反应加球磨的方式制备了系列 Ni_xTe ($x=0.500\sim0.908$) 合金粉末, 利用放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS) 技术制备了系列 $\text{Ni}_x\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500\sim0.908$) 单臂热电器件。对比老化前后 IRL 厚度、 ρ_c 和 η , 以研究 Ni_xTe 作为 Te 基器件阻挡层的有效性以及其可能的化学计量偏差引起的界面组织、性能和界面稳定性的差异。此外, 针对各 IRL 厚度呈现与热力学规律相悖的反常生长行为, 本研究引入“原子空位”的概念对该现象进行了详细解释。由于 Te 基热电器件的界面问题大多源于 Te 元素与电极元素间剧烈的相互作用^[29-32], 本工作适用但不限于单质 Te 热电器件, 这有望大幅促进 Te 基热电器件的发展, 并且提出的“原子空位”概念为设计界面阻挡层提供了新的思路。

1 实验方法

1.1 样品制备

$\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$: 按化学计量比将高纯 Te 块(纯度 99.999%, Aladdin, 1~10 mm)和 Sb 粒(纯度 99.999%, Aladdin, 1~3 mm)真空封装在石英管中, 再在 823 K 井式炉中熔炼 8 h, 水淬后在 673 K 井式炉中退火 24 h, 之后在氩气环境中用研钵将熔炼得到的铸锭研磨成粒度小于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末备用。

Ni_xTe : 按化学计量比将高纯 Te 粉(纯度 99.999%, Aladdin, 1~10 μm)和 325 目(45 μm)的 Ni 粉(纯度 99.5%, Aladdin)置于聚四氟乙烯球磨罐中, 在氩气氛围下球磨 4 h。将球磨粉末冷压成块(厚 8 mm, 直径 12 mm), 真空封装于石英管中, 于 823 K 固相反应 8 h, 随炉冷却。在氩气氛围中用研钵将得到的块状样品碾碎, 再装入聚四氟乙烯球磨罐中球磨 1 h, 得到粒度小于 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的粉末备用。

$\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 和 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$: 将粉末以 $\text{Ni}_x\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 和 $\text{Ni}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 的顺序依次装入直径 17 mm 的石墨模具中, 利用 SPS 技术制备样品。烧结压力为 55 MPa、烧结温度为 663 K、保温时间为 10 min。将样品大小切割为 $(5\pm1)\text{ mm}\times(5\pm1)\text{ mm}\times(6.5\pm0.5)\text{ mm}$ (材料高度为 $(5.0\pm0.5)\text{ mm}$)用于 ρ_c 及 η 测试。各样品真空封装于石英管中进行退火处理。

1.2 表征及测试

利用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD,

DX 2000)确定样品的组成。用电性能测试系统(Namicro-3L)测试样品的电导率及 Seebeck 系数。用高、低温霍尔测试系统(CH-100)测试样品的载流子浓度。通过扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, JSM 7900F, 电子束加速电压 15 kV)获取背散射电子图像以及元素组成。利用激光热导仪(LFA 467 HT, Netzsch)测试了 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 材料的热扩散系数 D 。利用公式 $\kappa = D\rho C_p$ 计算材料热导率, 其中 ρ 和 C_p 分别为材料的密度和恒压比热容, $\rho = 6.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 用 Dulong-Petit 法计算得到 $C_p = 3N \cdot R/M_w = 0.1953 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其中 N 为分子式中的原子数, R 为气体常数, M_w 为分子质量。用四探针台(EPS-300)测试界面的接触电阻。用半导体参数分析仪(Keysight B2901A)测试界面的 V - I 曲线。用小型热电测试系统(Mini-PEM)测试转换效率 η 。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 的物相及热电性能分析

图 1(a)为本工作制备的 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 前驱粉末的背散射 SEM 照片, 粉末平均颗粒度在 $5 \mu\text{m}$ 左右, 较大的颗粒度有助于获得大的晶粒尺寸, 从而提高样品的电导率^[33]。样品的粉末 XRD 测试结果如图 1(b)所示, 各衍射峰与标准卡片 Te-PDF#86-2268 吻合。此外, 超出溶解度极限的 Sb 与 Te 形成了 Sb_2Te_3 相, Sb_2Te_3 相与基体形成的异质界面会加强低频声子散射, 从而降低材料的热导率, 进一步提高材料的 ZT^[15]。

$\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 烧结态样品的断口背散射 SEM 照片如图 S1(a, b)所示, 断口处组织呈现独特的层状结构, 印证了 Te 的各向异性准 1D 结构^[12, 34]。样品断口的 EDS 面扫描结果如图 S1(c)所示, 所有元素

(Te, Sb)均匀分布在基体中, 表明 Sb 在 Te 中的掺杂状态良好。结合 XRD 结果及文献[15]报道, 少量微米尺度的 Sb 富集区为 Sb_2Te_3 相。

样品平行于烧结压力方向(\parallel)上的总热导率见图 S2(a), Sb 掺杂引入的合金散射以及 Sb_2Te_3 与 Te 基体间界面对声子的散射有效降低了 Te 的热导率。样品的载流子浓度、平行于烧结压力方向上的电阻率和 Seebeck 系数及功率因子见图 S2(b~e)。结果表明, Sb 掺杂显著提高了材料的载流子浓度, 极大降低了材料的电阻率, 有效提高了材料的功率因子。优化功率因子和热导率, 显著提高了材料的 ZT, 如图 S2(f)所示, 其性能与 Pei 等^[15]的结果相当。

2.2 Ni_xTe 的物相及电性能测试

图 2(a)为系列 Ni-Te 合金 Ni_xTe ($x=0.500\sim0.908$) 的 XRD 测试结果。图中 $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ 相各峰位与标准卡片 NiTe_2 -PDF#88-2278 吻合。随着 Ni 含量不断增加, 主峰向小角度偏移, 结合 Ni_xTe ($x=0.500\sim0.908$) 的晶体结构(可认为 Te 以密排六方的形式堆积, Ni 部分或全部填充 Te 八面体空位所形成的结构)^[35-36], 这是 Ni 进入 Te 八面体空位引起的晶格膨胀所致。图 2(b)为各样品的晶格常数 a , 其大小与 Ni 含量正相关, 随着 Ni 含量增大, a 逐渐变大, 印证了上述峰位偏移的结论。实验结果与 Norén 等^[35]的结论相似, 证明本工作已成功合成系列 Ni_xTe ($x=0.500\sim0.908$) 合金。

各合金的电阻率及 Seebeck 系数见图 S3(a, b), 以确定成分波动对合金的电输运性能的影响。结果表明, 各合金的电阻率及 Seebeck 系数(绝对值)均严格随温度升高而上升, 表现为金属特性。同时, 电阻率在 $300\sim550 \text{ K}$ 范围内保持较低水平($<1 \mu\Omega\cdot\text{m}$), 这使得其作为阻挡层引入器件后不会显著提高 ρ_c , 且 Seebeck 系数接近于 0, 二者均有利于提高 η 。

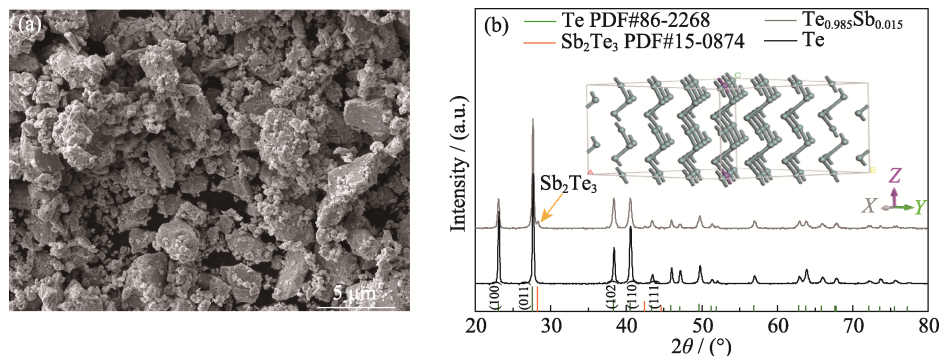
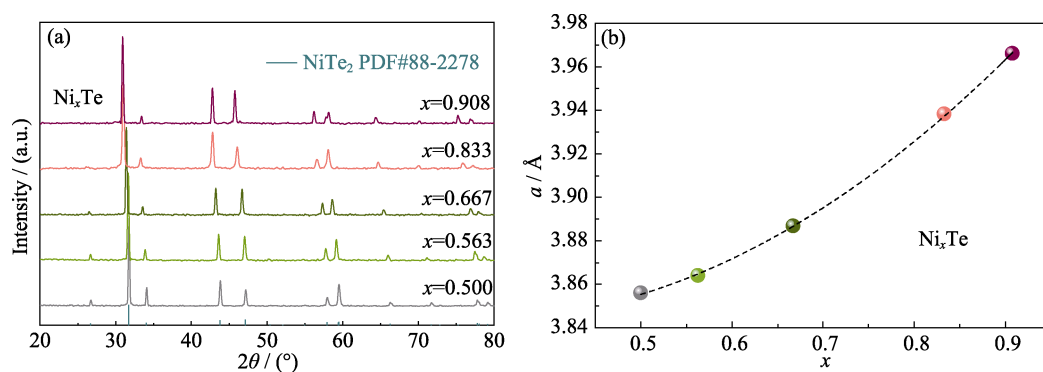


图 1 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 前驱粉末的微观形貌及成分组成

Fig. 1 Microstructure and composition of $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ precursor powder

(a) Backscattered SEM image; (b) XRD patterns and quasi-1D chain crystal structure of Te and $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ powders; Colorful figures are available on website

图 2 Ni_xTe 样品的成分及晶格参数Fig. 2 Composition and lattice parameters of Ni_xTe samples(a) XRD patterns; (b) Lattice constant a changed with x

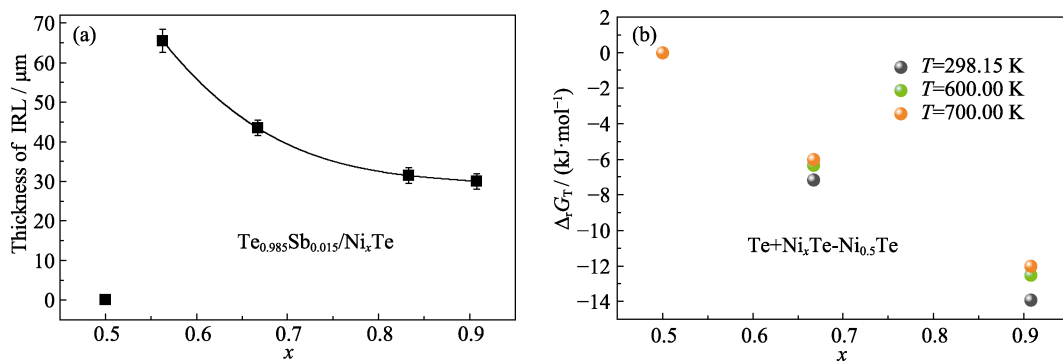
2.3 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面的显微形貌及反常的 IRL 生长行为

烧结态 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500\sim 0.908$) 界面的典型微观形貌以及 EDS 能谱见图 S4, 作为对比, 相同烧结条件下的 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 界面的典型微观形貌见图 S5。结果表明, 相比于 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 界面处剧烈的元素交互扩散和反应, 以及因此产生的柯肯达尔孔洞^[37-38], $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 各界面连接状态良好, 无明显缺陷。特别当 $x=0.500$ 时, 界面处未发现 IRL, 这表明 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500\sim 0.908$) 界面处的元素扩散及反应相对缓和, 系惰性连接界面。且从 Ni 较为尖锐的元素分布边界可以判断阻挡层中的 Ni 元素未向 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 一侧有明显的扩散行为, 这有利于保证热电材料的有效组分。以上结果证明了 Ni_xTe 的适用性。

$\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 各界面的 IRL 厚度随 x 变化的统计结果如图 3(a) 所示。根据 Ficky 第一定律, 通常原子的扩散驱动力及扩散系数正比于浓度梯度, IRL 生长速率则随之增大。但令人意外的是, 本研

究中 IRL 的生长规律并不符合浓度梯度的规律, 除 $x=0.500$ 以外, 各界面 IRL 厚度随着界面两侧元素浓度梯度增大而减小, $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面的 IRL 厚度甚至高于 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 界面的 IRL 厚度 ($l \approx 15 \mu\text{m}$, 见图 S5)。这意味着除 Ficky 第一定律外, 存在其他机制控制 IRL 的生长。清楚了解 IRL 的生长机制有利于设计阻挡层成分。

较小的界面反应能(反应的吉布斯自由能)有利于获得更薄的 IRL^[7,39]。结合 Ni-Te 相图及 EDS 点扫描结果, 确定 $\text{Te}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 的界面产物为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$, 相应的界面反应为 $\text{Te} + \text{Ni}_x\text{Te} = \text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ ($x=0.500\sim 0.908$)。各相的热力学参数及各界面产物的摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_T$ ^[40-41] 列于表 S1、表 S2 和图 3(b), Te/Ni 的界面反应方程 $\text{Te} + 1.5\text{Ni} = \text{Ni}_{1.5}\text{Te}$ 及 $\Delta_f G_T$ 也列于其中。结果表明, 298.15, 600.00 和 700.00 K 时各界面产物的 $\Delta_f G_T$ 均小于 0, 表明烧结温度下界面处生成了稳定产物 $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ 及 $\text{Ni}_{1.5}\text{Te}$ 。随着 x 增大, $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 的 $\Delta_f G_T$ 更加趋于负值, 即反应趋势变得更大, 但绝对值均小于 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 的

图 3 (a) $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 各界面反应层(Interface Reaction Layers, IRLs)的厚度,(b) 各界面产物的摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_T$ Fig. 3 (a) Thicknesses of the interface reaction layers (IRLs) at the $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ interfaces, and (b) formation Gibbs free energies in molar ($\Delta_f G_T$) of the interface products at the $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ interfaces

$\Delta_r G_T$ 。这说明引入 Ni_xTe 有效提高了界面的化学惰性。其中, $Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_{0.5}Te$ 的 $\Delta_r G_T$ 在各温度下均为 0 是 $Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_{0.5}Te$ 界面无明显化学反应的原因。但对比 IRL 厚度来看, 更显著的反应趋势仍然对应更薄的 IRL。考虑到原子扩散是随时间的动态过程, 本研究基于 Fick 第二定律分析了 $Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_xTe$ 界面处原子的非稳态扩散过程, 并尝试从动力学角度解释 IRL 的反常生长行为。

界面扩散模型如图 4 所示。游离的 Te 为扩散粒子, 其浓度分布为 $C(y, t)$, 其中 y 和 t 分别是距初始界面的距离和时间。这里为了体现 Te 含量的变化, 采用化学式 $NiTe_{2-m}$ 代替 Ni_xTe 。假设 $C(y, t)$ 在 $Te_{0.985}Sb_{0.015}/NiTe_2$ ($y=0$) 界面处是一常数 $C_0 > 0$ 。由于游离的 Te 与 $NiTe_{2-m}$ 接触反应形成 $NiTe_2$ 后会变成化合态 Te, 则反应前沿 ($y=l$) 处 $C=0$, 其中 l 是 $NiTe_2$ 层的厚度。那么 $NiTe_{2-m}$ 中游离 Te 的浓度可认为是负值, 相当于在 $NiTe_{2-m}$ 中存在 Te 原子空位 (V_{a-Te}), 类似的概念在叶贡欣等^[42]对于一维半无限模型的扩散行为的研究中也有提及。 V_{a-Te} 浓度的绝对值 (C_N) 等于反应前后 $NiTe_{2-m}$ 层中化合态 Te 的浓度差值:

$$C_N = \frac{\rho_{NiTe_2} n_1}{M_{NiTe_2}} - \frac{\rho_{NiTe_{2-m}} n_2}{M_{NiTe_{2-m}}} \quad (1)$$

其中, n_1 和 n_2 分别是每摩尔反应产物 $NiTe_2$ 和每摩尔被扩散相 $NiTe_{2-m}$ 中结合态 Te 的物质的量, ρ 和 M 分别对应于 $NiTe_2$ 和 $NiTe_{2-m}$ 的密度和摩尔质量。

根据以上假设可得扩散模型的微分方程及其定解条件为:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} - D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \\ C(y, 0) = -C_N \\ C(0, t) = C_0 \\ C(\infty, t) = -C_N \end{cases} \quad (2)$$

以及

$$C(l, t) = 0 \quad (3)$$

其中, D_0 是 Te 在 $NiTe_2$ 中的扩散系数。

则上述方程的解析解为:

$$C(y, t) = C_0 - (C_0 + C_N) \operatorname{erf} \left(\frac{y}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \quad (4)$$

将方程(4)带入到方程(3)中:

$$\operatorname{erfc} \frac{l}{2\sqrt{D_0 t}} = \frac{C_N}{C_0 + C_N} \quad (5)$$

其中, $\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$

由于 $\operatorname{erfc}(z)$ 随着 z 增加而减小, 结合方程(5)可知, C_N 增大会导致 $\frac{l}{2\sqrt{D_0 t}}$ 减小。这意味着, 当 D_0 和 t 相同时, IRL 的厚度 l 将会减小。本研究中, $Te_{0.985}Sb_{0.015}/NiTe_{2-m}$ 界面处的最终反应产物为 $NiTe_2$ 。很明显, 阻挡层中的 Te 含量越高, 其中的 C_{N-Te} 越小, 界面处 $NiTe_2$ 的形成速率就越高, 这与上述实验结果吻合。

实际上, 抛开 IRL 厚度, 总的原子迁移量仍然符合浓度梯度及界面反应能规律。将 IRL 的厚度 l 及原子空位浓度 C_N 相乘可估算单位面积上生成一定厚度 IRL 时原子的总迁移量 $C_N \cdot l$ 。各物质的物性参数及计算结果列于表 S3 和表 1。从结果上看, 引

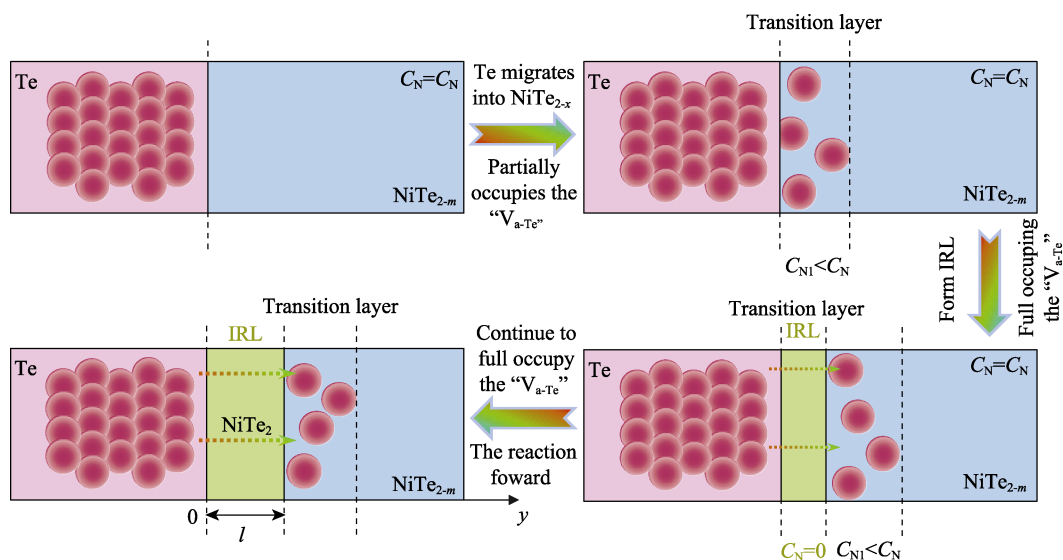


图 4 Te/ $NiTe_{2-m}$ 界面反应层 (Interface Reaction Layer, IRL) 生长行为模型图

Fig. 4 Diagram of the growth of the interface reaction layer (IRL) at $Te/NiTe_{2-m}$ interface

表 1 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面处原子的总迁移量 $C_N \cdot l$

Table 1 Total migration of atoms ($C_N \cdot l$) at $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ interface						
Total migration of atoms	$x=0.500$	$x=0.563$	$x=0.667$	$x=0.833$	$x=0.908$	$\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$
$C_N \cdot l/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	0	0.1297	0.2134	0.2810	0.3154	0.5653

入 Ni_xTe 有效降低了界面处的原子迁移总量,这解释了为什么 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面的 IRL 较 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 界面更厚,却无明显孔洞缺陷。界面处原子的扩散迁移仍然受浓度梯度及界面反应能等热力学因素主导,而反常的 IRL 厚度是源于“原子空位”迟滞了原子随时间向前迁移,宏观体现为更薄的 IRL。以上结果表明,当界面存在固相反应时,IRL 的生长速率并非普遍接受的仅随浓度梯度和界面反应能等热力学因素单调变化。结合本工作的理论分析或可引起学者们对两相界面 IRL 的生长过程的进一步思考,以促进异种材料连接领域中阻挡层设计的发展。

为了探究器件的服役稳定性,将各器件在最优服役温度 473 K (参考图 S2(e))下老化不同时间。图 5 为 473 K 老化 6 及 12 d 后 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500, 0.563, 0.667$) 界面的典型微观形貌。因 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ 界面较低的界面反应能及成分梯度,其界面表现出较高的热稳定性,即使老化 12 d,界面处仍未出现明显的反应及扩散现象。烧结过程中 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.563}\text{Te}$ 和 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.667}\text{Te}$ 界面生成了一定厚度的 $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$,因此降低了界面反应能以及成分梯度,提高了界面惰性,且老化温度较烧结温度更低,不利于元素迁移,二者界面处的 IRL 厚度也未明显改变,界面连接状态良好,未发现孔洞及裂纹等缺陷。

2.4 $\text{Ni}_x\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 器件的性能及热稳定性

图 6(a)为老化前各界面的 $V-I$ 曲线,电压与电流呈现严格的线性相关,表明各界面为低电阻的欧姆接触。图 6(b)为老化前 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500, 0.563, 0.667$) 界面的室温 ρ_c ,从结果上看,各界面 ρ_c 均较低($9\sim 15 \mu\Omega \cdot \text{cm}^2$),这里 ρ_c 随 x 增大略有增加是由于 x 增大导致了 Ni_xTe 的电阻率有所增大,如图 S3(a)。图 6(c)为 473 K 老化后 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面的 ρ_c 。因界面结构稳定,各界面的 ρ_c 在老化过程中几乎不变。图 6(d)为 473 K 老化前后 $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ 单臂器件在 180 K 温差(热端: 473 K,冷端: 293 K)条件下的 η ,由于 ρ_c 较低, η 可达 2.6% 以上,超过了理论值 η_T 的 75%,

$$(\eta_T = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{ave}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{ave}}} + \frac{T_c}{T_h}})^{[43]}$$
, 其中 ZT_{ave} 是材料

的平均 ZT 。且因 ρ_c 在老化过程中保持稳定,器件的内阻率(R)几乎不变,同时器件的开路电压(U_o)在老化过程中保持稳定,保证了 η 在老化过程中几乎不变,表现出较高的热稳定性。老化过程中器件的内阻 R_{in} 、热流 Q 、 U_o 、 R 等参数详见图 S6 和图 S7,其中,老化 3 d 样品的 Q 和 R_{in} 与其余样品差异较大是源于切割误差, R 是尺寸修正后的结果。

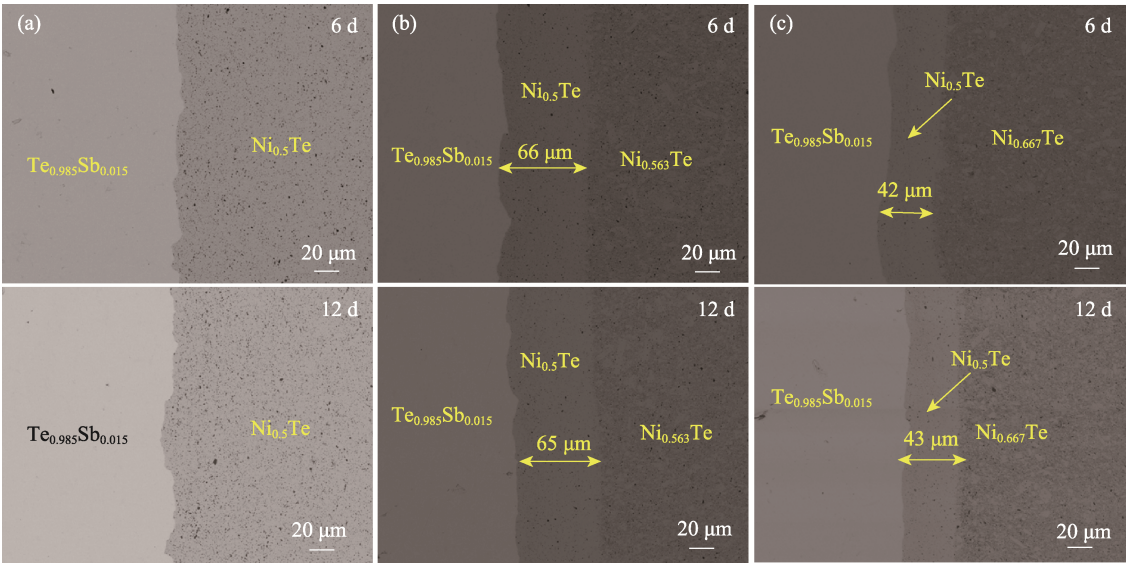


图 5 473 K 老化 6 及 12 d 后的 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面微观结构

Fig. 5 Microstructures of $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ interfaces after aging at 473 K for 6 and 12 d
Backscattering SEM images for (a) $x=0.500$, (b) $x=0.563$, and (c) $x=0.667$

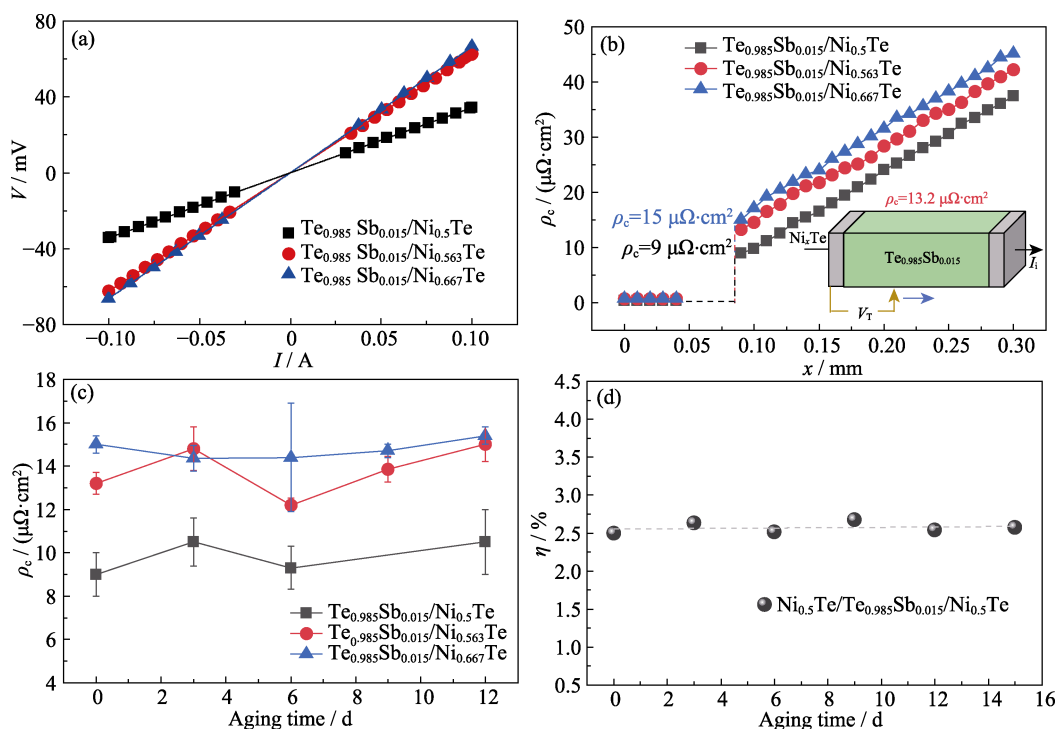


图 6 $\text{Ni}_x\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500, 0.563, 0.667$) 单臂器件的性能

Fig. 6 Performance of $\text{Ni}_x\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ ($x=0.500, 0.563, 0.667$) single-leg devices

(a, b) Room temperature $V-I$ curves and contact resistivity, ρ_c , before aging; (c) Time-dependent room temperature ρ_c ; (d) Time-dependent efficiency, η , under a temperature difference of 180 K (hot end: 473 K, cold end: 293 K)

3 结论

本研究证实了 NiTe_{2-m} (Ni_xTe) 作为 Te 基热电器件阻挡层的适用性。以 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 为例, $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面处较低的 Te(Ni) 成分梯度以及界面反应能提高了界面的惰性, 避免了界面处剧烈的元素输运以及因此产生的孔洞等缺陷, 保证了较小的 ρ_c 。 $\text{Ni}_{0.5}\text{Te}/\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$ 单臂器件的 ρ_c 最低可达 $9 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 左右, η 在温差为 180 K 时可达 2.6%, 达到了理论值的 75% 以上。并且界面具有优良的热稳定性, 473 K 老化期间, ρ_c 以及 η 几乎不变。同时, 阻挡层在出现较大成分波动时仍能保证界面较低的 ρ_c 以及良好的热稳定性。此外, 通过引入动力学变量“原子空位”论述了 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面的反常 IRL 生长行为。原子空位会迟滞原子向前迁移, IRL 厚度并不一定会随浓度梯度及界面反应能等热力学因素单调变化。本工作为 Te 基热电器件提供了一个较为理想的阻挡层, “原子空位”概念也可用于设计其他体系器件阻挡层。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20240057> 查看。

参考文献:

- [1] WEI J, YANG L, MA Z, *et al.* Review of current high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Science*, 2020, **55**(27): 12642.
- [2] LIU H T, SUN Q, ZHONG Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of n-type Nb-doped PbTe by compensating resonant level and inducing atomic disorder. *Materials Today Physics*, 2022, **24**: 100677.
- [3] SU L, WANG D, WANG S, *et al.* High thermoelectric performance realized through manipulating layered phonon-electron decoupling. *Science*, 2022, **375**(6587): 1385.
- [4] SUN J, WANG R, CUI W, *et al.* Percolation process-mediated rich defects in hole-doped PbSe with enhanced thermoelectric performance. *Chemistry of Materials*, 2022, **34**(14): 6450.
- [5] AN D, WANG J, ZHANG J, *et al.* Retarding Ostwald ripening through Gibbs adsorption and interfacial complexions leads to high-performance SnTe thermoelectrics. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(10): 5469.
- [6] YANG J, LI G, ZHU H, *et al.* Next-generation thermoelectric cooling modules based on high-performance $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ material. *Joule*, 2022, **6**(1): 193.
- [7] CHU J, HUANG J, LIU R, *et al.* Electrode interface optimization advances conversion efficiency and stability of thermoelectric devices. *Nature Communications*, 2020, **11**(1): 2723.
- [8] BJØRK R. The universal influence of contact resistance on the efficiency of a thermoelectric generator. *Journal of Electronic Materials*, 2015, **44**(8): 2869.
- [9] 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.

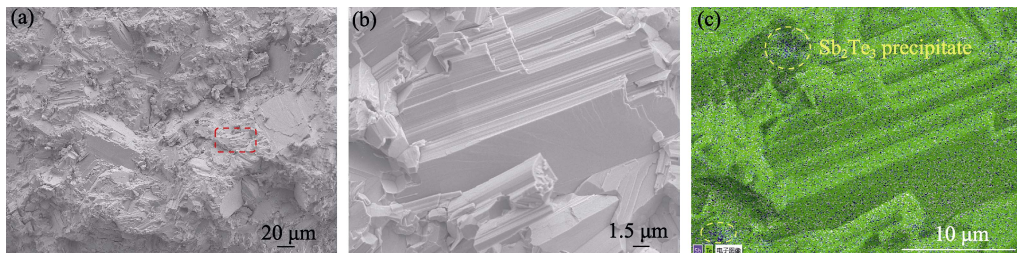
- [10] WU X, HAN Z, ZHU Y, *et al.* A general design strategy for thermoelectric interface materials in n-type $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ single leg used in TEGs. *Acta Materialia*, 2022, **226**: 117616.
- [11] HU X K, ZHANG S M, ZHAO F, *et al.* Thermoelectric device: contact interface and interface materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(3)**: 269.
- [12] SAKANO M, HIRAYAMA M, TAKAHASHI T, *et al.* Radial spin texture in elemental tellurium with chiral crystal structure. *Physical Review Letters*, 2020, **124(13)**: 136404.
- [13] REITZ J R. Electronic band structure of selenium and tellurium. *Physical Review*, 1957, **105(4)**: 1233.
- [14] 李蓉, 陈少平, 樊文浩, 等. 孤对电子对碲热电传输性能的影响. 材料导报, 2018, **32(21)**: 3726.
- [15] LIN S Q, LI W, ZHANG X Y, *et al.* Sb induces both doping and precipitation for improving the thermoelectric performance of elemental Te. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2017, **4(6)**: 1066.
- [16] RAO F, DING K, ZHOU Y, *et al.* Reducing the stochasticity of crystal nucleation to enable subnanosecond memory writing. *Science*, 2017, **358(6369)**: 1423.
- [17] GUO J, FAN W, WANG Y, *et al.* Study on improving comprehensive property of Te-based thermoelectric joint. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, **886**: 161242.
- [18] 郭敬云, 陈少平, 樊文浩, 等. 改善 Te 基热电材料与复合电极界面性能. 物理学报, 2020, **69(14)**: 179.
- [19] HE Z, CHANG L G, LIN Y, *et al.* Real-time visualization of solid-phase ion migration kinetics on nanowire monolayer. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142(17)**: 7968.
- [20] TASHIRO M, SUKENAGA S, IKEMOTO K, *et al.* Interfacial reactions between pure Cu, Ni, and Ni-Cu alloys and p-type Bi_2Te_3 bulk thermoelectric material. *Journal of Materials Science*, 2021, **56(29)**: 16545.
- [21] FERRERES X R, AMINORROAYA YAMINI S, NANCARROW M, *et al.* One-step bonding of Ni electrode to n-type PbTe—a step towards fabrication of thermoelectric generators. *Materials & Design*, 2016, **107**: 90.
- [22] ZHANG J, WEI P, ZHANG H, *et al.* Enhanced contact performance and thermal tolerance of Ni/ Bi_2Te_3 joints for Bi_2Te_3 -based thermoelectric devices. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15(18)**: 22705.
- [23] CHEN J, FAN W, WANG Y, *et al.* Improvement of stability in a Mg_2Si -based thermoelectric single-leg device via $\text{Mg}_{50}\text{Si}_{15}\text{Ni}_{50}$ barrier. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **926**: 166888.
- [24] WANG Y, CHEN J, JIANG Y, *et al.* Suppression of interfacial diffusion in Mg_3Sb_2 thermoelectric materials through an $\text{Mg}_{4.3}\text{Sb}_3\text{Ni}/\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_2\text{Y}_{0.05}/\text{Mg}_{4.3}\text{Sb}_3\text{Ni}$ -graded structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14(29)**: 33419.
- [25] CHEN S, CHEN J, FAN W, *et al.* Improvement of contact and bonding performance of $\text{Mg}_2\text{Si}/\text{Mg}_2\text{SiNi}_3$ thermoelectric joints by optimizing the concentration gradient of Mg. *Journal of Electronic Materials*, 2022, **51(5)**: 2256.
- [26] SUN Y, YIN L, ZHANG Z, *et al.* Low contact resistivity and excellent thermal stability of p-type $\text{YbMg}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Sb}_2/\text{Fe-Sb}$ junction for thermoelectric applications. *Acta Materialia*, 2022, **235**: 118066.
- [27] SUN Z, CHEN X, ZHANG J, *et al.* Achieving reliable CoSb_3 based thermoelectric joints with low contact resistivity using a high-entropy alloy diffusion barrier layer. *Journal of Materiomics*, 2022, **8(4)**: 882.
- [28] ARVHULT C M, GUÉNEAU C, GOSSÉ S, *et al.* Thermodynamic assessment of the Ni-Te system. *Journal of Materials Science*, 2019, **54(16)**: 11304.
- [29] LIAO C N, LEE C H, CHEN W J. Effect of interfacial compound formation on contact resistivity of soldered junctions between bismuth telluride-based thermoelements and copper. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2007, **10(9)**: 23.
- [30] XIA H, CHEN C L, DRYMIOTIS F, *et al.* Interfacial reaction between Nb foil and n-type PbTe thermoelectric materials during thermoelectric contact fabrication. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43(11)**: 4064.
- [31] LI C C, DRYMIOTIS F, LIAO L L, *et al.* Interfacial reactions between PbTe-based thermoelectric materials and Cu and Ag bonding materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3(40)**: 10590.
- [32] WANG X, GU M, LIAO J C, *et al.* High temperature interfacial stability of $\text{Fe}/\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric elements. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36(2)**: 197.
- [33] TSUTOMU K, HIROMASA T, SATO H K, *et al.* Enhancement of average thermoelectric figure of merit by increasing the grain-size of $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$. *Applied Physics Letters*, 2018, **112(3)**: 33903.
- [34] AN D, CHEN S, LU Z, *et al.* Low thermal conductivity and optimized thermoelectric properties of p-type $\text{Te-Sb}_2\text{Se}_3$: synergistic effect of doping and defect engineering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(31)**: 27788.
- [35] NORÉN L, TING V, WITHERS R L, *et al.* An electron and X-ray diffraction investigation of $\text{Ni}_{1+x}\text{Te}_2$ and $\text{Ni}_{1+x}\text{Se}_2$ CdI_2/NiAs type solid solution phases. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, **161(2)**: 266.
- [36] ANDERSON J S. Nonstoichiometric compounds: a critique of current structural views. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences*, 1984, **93(6)**: 861.
- [37] CHEN J, ZHANG Y, YU Z, *et al.* Interface growth and void formation in Sn/Cu and $\text{Sn}_{0.7}\text{Cu}/\text{Cu}$ systems. *Applied Sciences*, 2018, **8(12)**: 2703.
- [38] LIN Y, WU X, LI Y, *et al.* Revealing multi-stage growth mechanism of Kirkendall voids at electrode interfaces of Bi_2Te_3 -based thermoelectric devices with *in-situ* TEM technique. *Nano Energy*, 2022, **102**: 107736.
- [39] LIU R, XING Y, LIAO J, *et al.* Thermal-inert and ohmic-contact interface for high performance half-Heusler based thermoelectric generator. *Nature Communications*, 2022, **13(1)**: 7738.
- [40] BALL R G J, DICKINSON S, CORDFUNKE E H P, *et al.* Thermochemical data acquisition. Part II. Luxembourg: Commission of the European Communities, 1992: 106.
- [41] BARIN I. Thermochemical data of pure substances. 3rd ed. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995: 1198.
- [42] 叶贡欣. 扩散控制固相反应动力学关系的研究. 合肥水泥研究设计院院刊, 1992(1): 10.
- [43] 陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件. 北京: 科学出版社, 2018: 1.

补充材料:

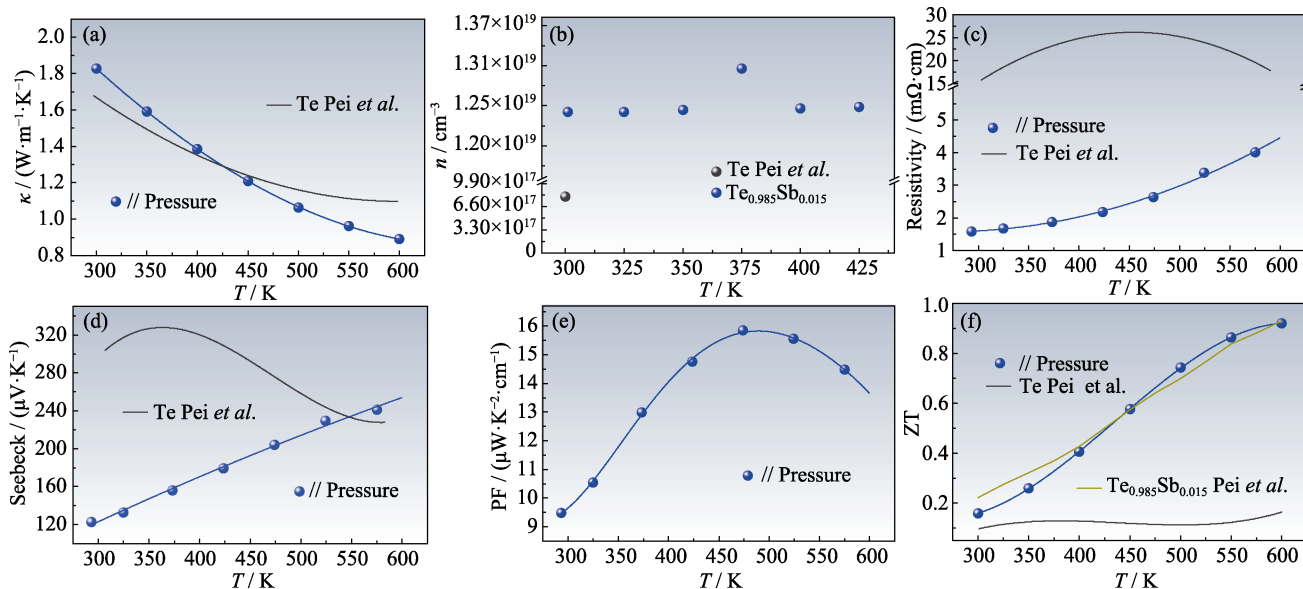
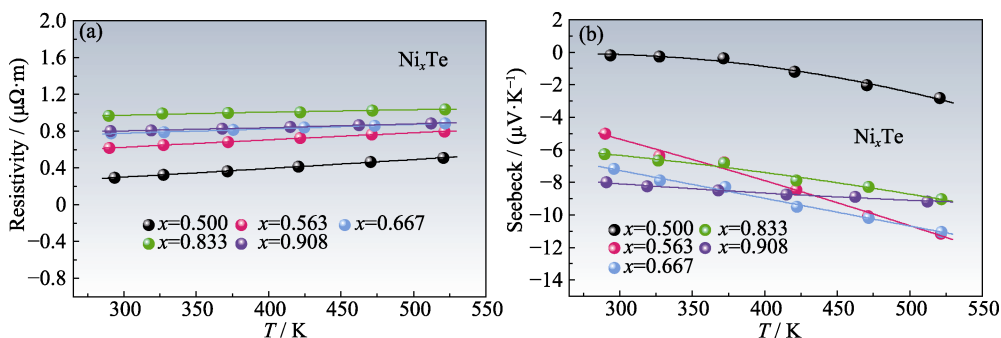
Te 基热电器件反常界面层生长行为及界面稳定性研究

苗 鑫¹, 闫世强¹, 韦金豆¹, 吴 超¹, 樊文浩², 陈少平¹

(太原理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 物理学院, 太原 030024)

图 S1 烧结态 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 的断口形貌及元素分布Fig. S1 Fracture microstructure and element distribution of sintered $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$

(a, b) Backscattered SEM images; (c) Corresponding EDS mapping

图 S2 平行于烧结压力方向上的 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ 的热电性能Fig. S2 Thermoelectric performance of $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ in the direction parallel to the sintering pressure(a) Total thermal conductivity, κ ; (b) Carrier concentration, n ; (c) Resistivity; (d) Seebeck coefficient; (e) Power factor, PF; (f) Dimensionless ZT of $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$; The test results of Pei *et al.*^[15] are also drawn in the figures for comparison图 S3 Ni_xTe 样品的电性能Fig. S3 Electrical performance of Ni_xTe samples

(a) Resistivity; (b) Seebeck coefficient

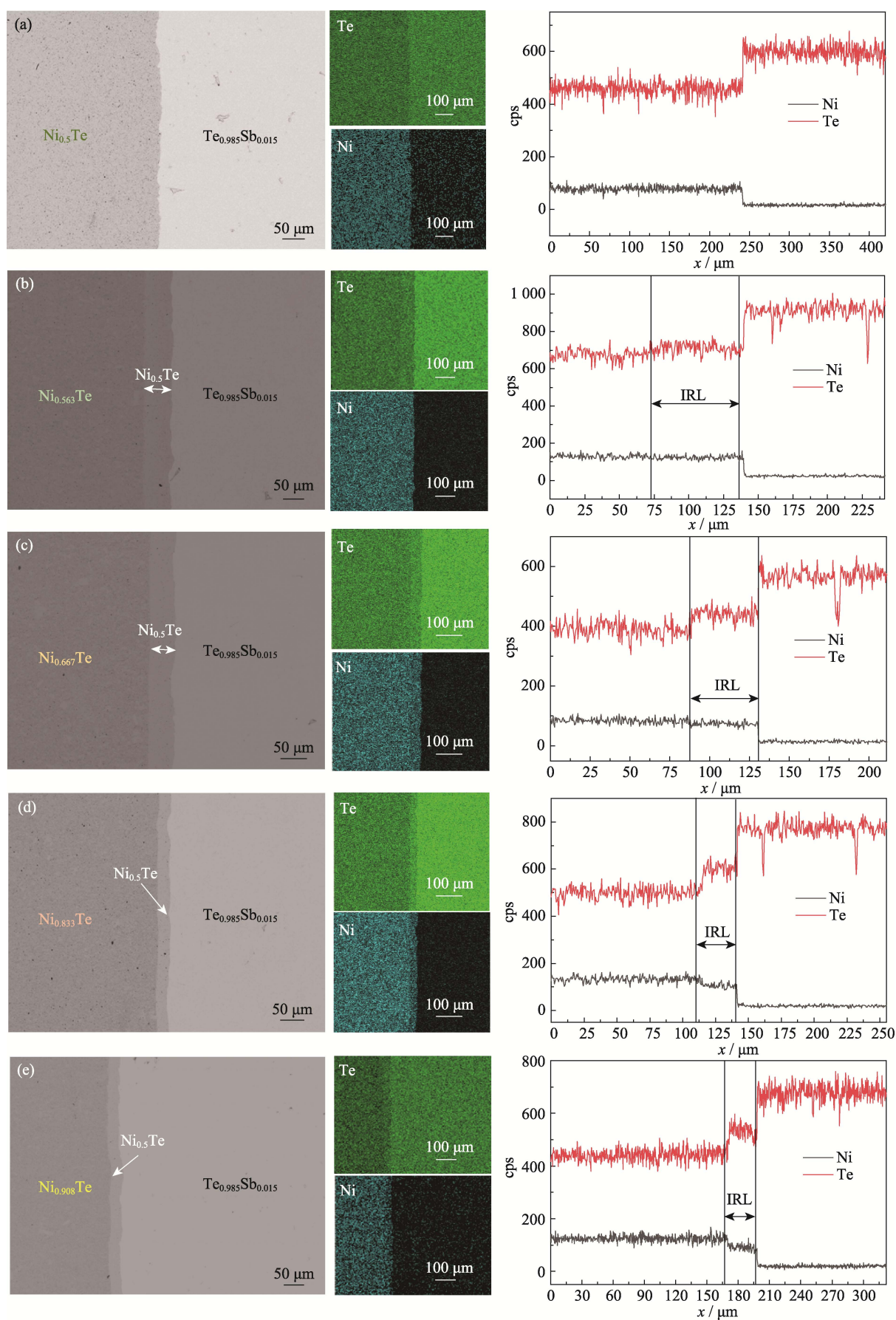


图 S4 烧结态 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ 界面的微观形貌以及元素分布

Fig. S4 Microstructures and element distributions of sintered $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}_x\text{Te}$ interfaces
Backscatter SEM images and EDS spectra for (a) $x=0.500$, (b) $x=0.563$, (c) $x=0.667$, (d) $x=0.833$, and (e) $x=0.908$

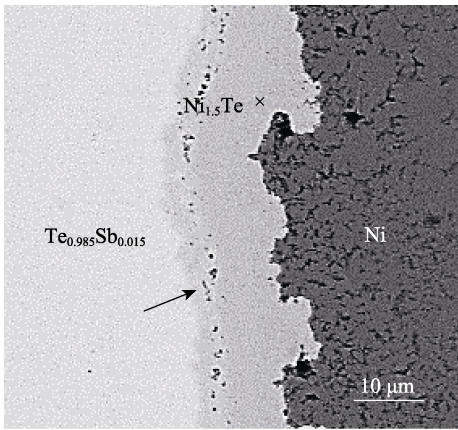


图 S5 烧结态 $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ 界面的背散射 SEM 照片
Fig. S5 Backscatter SEM image of sintered $\text{Te}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}/\text{Ni}$ interface

表 S1 热力学数据

Table S1 Thermodynamic data. Values of entropy (S_{T}), enthalpy (H_{T}), and Gibbs free energy (G_{T}) at 298.15, 600.00 and 700.00 K, respectively

Phase lable	Formula in reference	Formula used here	Temperature/K	$S_{\text{T}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$H_{\text{T}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$G_{\text{T}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	Ref.
$\delta(-\text{NiTe}_{2-x}, 52.2\%\text{--}66.7\% \text{ (in atom) Te})$	$\text{Ni}_{0.476}\text{Te}_{0.524}$	$\text{Ni}_{0.908}\text{Te}$	298.15	76.393	−51.908	−74.685	[40]
			600.00	112.729	−36.120	−103.758	
			700.00	121.397	−30.494	−115.472	
	$\text{Ni}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$	$\text{Ni}_{0.667}\text{Te}$	298.15	66.917	−47.833	−67.785	[40]
			600.00	98.732	−33.987	−93.226	
			700.00	106.415	−29.000	−103.491	
	$\text{Ni}_{0.333}\text{Te}_{0.667}$	$\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$	298.15	60.135	−43.778	−61.707	[40]
			600.00	88.253	−31.552	−84.504	
			700.00	95.001	−27.172	−93.673	
Te	Te	Te	298.15	49.497	0.000	−14.757	[41]
			600.00	69.537	8.766	−32.956	
			700.00	74.694	12.114	−40.171	
Ni	Ni	Ni	298.15	29.874	0.000	−8.907	[41]
			600.00	50.419	9.008	−21.243	
			700.00	55.546	12.326	−26.557	

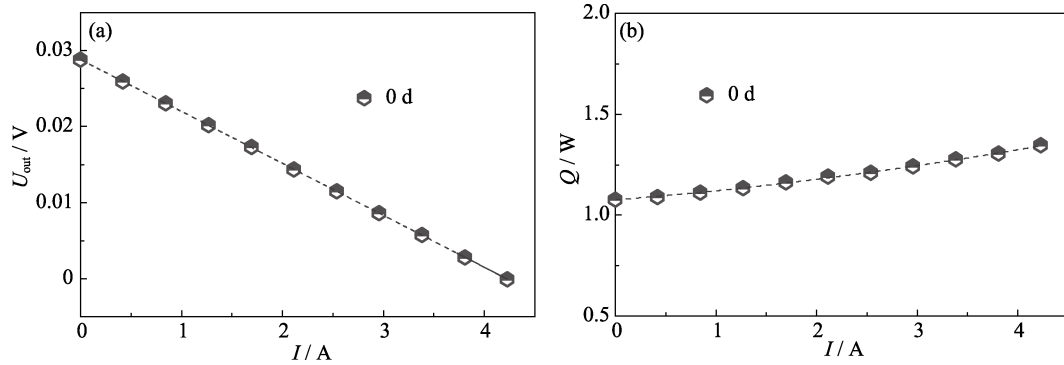
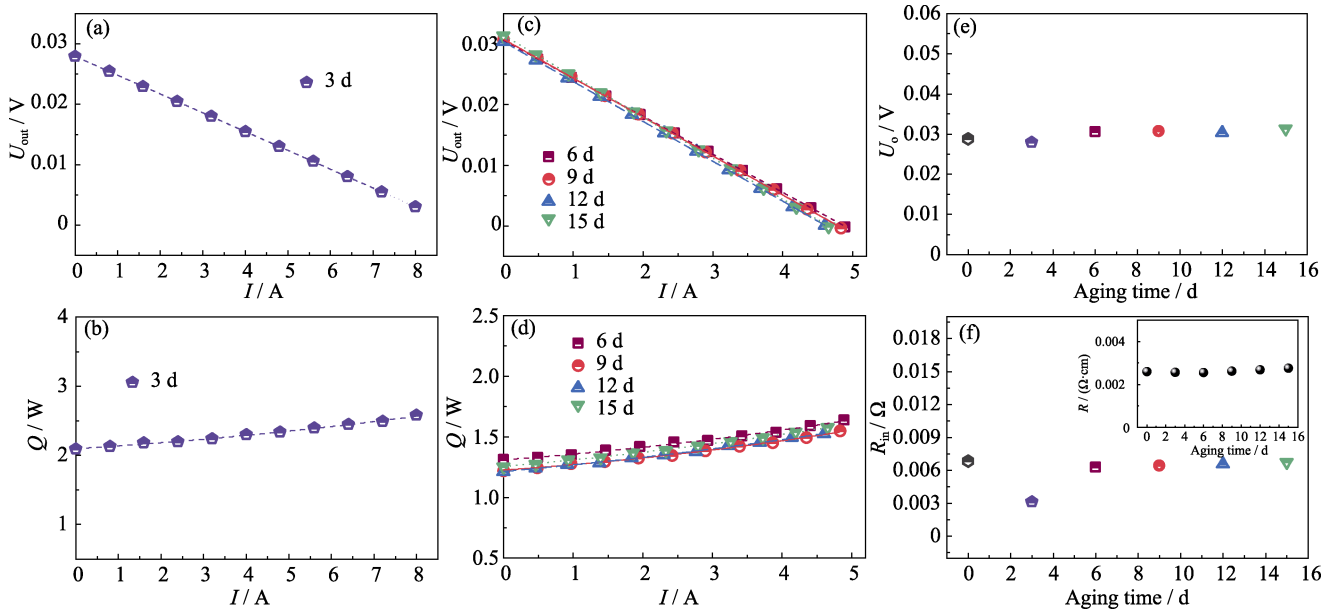
表 S2 298.15, 600.00 和 700.00 K 条件下各界面反应产物的摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_{\text{r}}G_{\text{T}}$

Table S2 Molar formation Gibbs free energies ($\Delta_{\text{r}}G_{\text{T}}$) of interface products at 298.15, 600.00 and 700.00 K, respectively

Chemical reaction equation	Temperature/K	$\Delta_{\text{r}}S_{\text{T}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\Delta_{\text{r}}H_{\text{T}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{r}}G_{\text{T}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$0.25\text{Te}+0.75\text{Ni}_{0.667}\text{Te}\rightarrow\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$	298.15	−2.427	−7.903	−7.180
	600.00	−3.180	−8.253	−6.345
	700.00	−3.484	−8.451	−6.012
$0.449\text{Te}+0.551\text{Ni}_{0.908}\text{Te}\rightarrow\text{Ni}_{0.5}\text{Te}$	298.15	−4.182	−15.177	−13.930
	600.00	−5.083	−15.586	−12.536
	700.00	−5.426	−15.809	−12.010
$1.5\text{Ni}+\text{Te}\rightarrow\text{Ni}_{1.5}\text{Te}$	298.15	5.692	−57.500	−59.197
	600.00	5.969	−57.318	−60.899
	700.00	8.110	−56.023	−61.700

表 S3 各层材料的密度 ρ 、摩尔质量 M 以及每摩尔物质中结合态 Te 的物质的量 n Table S3 Density (ρ), molar mass (M) and moles of the bound Te per mole substance

Item	NiTe ₂ (Ni _{0.5} Te)	NiTe _{1.776} (Ni _{0.563} Te)	NiTe _{1.5} (Ni _{0.667} Te)	NiTe _{1.2} (Ni _{0.833} Te)	NiTe _{1.1} (Ni _{0.908} Te)	Ni	Te	NiTe _{0.667} (Ni _{1.5} Te)
$M/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	313.893	285.311	250.093	211.813	199.053	58.693	127.600	143.802
n	2.000	1.776	1.500	1.200	1.100	0.000	—	0.667
$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	7.701	7.565	7.363	7.086	6.976	8.910	—	8.126

图 S6 老化前在 180 K 温差(热端 473 K, 冷端 293 K)条件下 Ni_{0.5}Te/Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_{0.5}Te 单臂器件的性能Fig. S6 Performance of Ni_{0.5}Te/Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_{0.5}Te single-leg devices under a temperature difference of 180 K (Hot end: 473 K, Cold end: 293 K)(a) Current-dependent output voltage, U_{out} ; (b) Current-dependent heat flux, Q 图 S7 180 K 温差 (热端 473 K, 冷端 293 K)条件下 Ni_{0.5}Te/Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_{0.5}Te 单臂器件的性能随老化时间的变化Fig. S7 Aging-time dependent performance of Ni_{0.5}Te/Te_{0.985}Sb_{0.015}/Ni_{0.5}Te single-leg devices under a temperature difference of 180 K (Hot end: 473 K, Cold end: 293 K)(a, c) Current-dependent output voltages, U_{out} and (b, d) current-dependent heat flux, Q , after aging for (a, b) 3 and (c, d) 6–15 d; Aging-time dependent (e) open-circuit voltage, U_o and (f) internal resistance, R_{in} with inset in (f) showing internal resistivity, R , of the devices