

Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ 薄膜的磁控溅射制备及其热电与传感性能研究

葛焯明¹, 汤哲¹, 刘苗¹, 娄四泽¹, 刘振国², 周岩³, 万舜⁴, 宗鹏安¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211800; 2. 西北工业大学宁波研究院 浙江省柔性电子重点实验室, 宁波 315103; 3. 南京师范大学 物理科学与技术学院, 南京 211046; 4. 乌镇实验室, 桐乡 314500)

摘要: CoSb₃ 基方钴矿材料因其生态友好性、热稳定性及优异的热电性能, 被广泛应用于热电器件。相比于 n 型方钴矿热电薄膜, 目前对于高热电性能的 p 型填充方钴矿柔性热电薄膜的研究尚不充分, 尤其是在柔性器件方面。本研究基于磁控溅射技术在玻璃基底上制备了 p 型 Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ 薄膜, 研究了不同溅射功率对薄膜成分、微观结构及热电性能的影响。研究表明, 随着溅射功率(100~120 W)的增加, Ce/Fe 元素含量比逐渐下降, 空穴浓度随之提升, 导致薄膜电导率 σ 上升, 泽贝克系数 S 下降。其中 110 W 溅射功率制备的薄膜表现出最优的热电性能, 其室温功率因子(PF)达到 $76.7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 随着温度的升高, 在 500 K 下其 PF 提升到 $103.5 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。基于此, 本研究进一步利用柔性聚酰亚胺(PI)作为基底, 溅射时采用基板加热增强薄膜与基底之间的界面结合, 制备了柔性 p 型方钴矿薄膜, 并集成了薄膜热电发电机, 探究了其在温度传感器领域的应用。测试表明, 该器件在温度传感等领域具有良好的应用前景。

关键词: 热电; CoSb₃; 薄膜; 磁控溅射; 热电传感器

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)01-0055-08

Fabrication and Thermoelectric Performance of Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ Thin Films via Magnetron Sputtering for Flexible Thermoelectric and Sensing Applications

GE Yeming¹, TANG Zhe¹, LIU Miao¹, LOU Size¹, LIU Zhenguo²,
ZHOU Yan³, WAN Shun⁴, ZONG Peng'an¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. Key laboratory of Flexible Electronics of Zhejiang Province, Ningbo Institute of Northwestern Polytechnical University, Ningbo 315103, China; 3. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 211046, China; 4. Wuzhen Laboratory, Tongxiang 314500, China)

Abstract: Skutterudite-based CoSb₃ materials have attracted significant attention in thermoelectric applications due to their environmental friendliness, thermal stability and excellent thermoelectric properties. While considerable progress has been made in the development of n-type skutterudite thermoelectric thin films, research on high-performance p-type filled skutterudite flexible thin films remains limited, particularly in the context of flexible device integration. In this work, p-type Ce_{0.9}Fe₃CoSb₁₂ thin films were deposited on glass substrates via radio frequency magnetron sputtering, and influence of sputtering power (100–120 W) on the film composition, microstructure, and thermoelectric properties was systematically investigated. The results reveal that increasing the

收稿日期: 2025-04-01; 收到修改稿日期: 2025-06-05; 网络出版日期: 2025-06-27

基金项目: 国家自然科学基金 NSAF 联合基金(U2230131)

Joint Funds of the National Natural Science Foundation of China NSAF (U2230131)

作者简介: 葛焯明(2000–), 男, 硕士研究生. E-mail: 202261103011@njtech.edu.cn

GE Yeming (2000–), male, Master candidate. E-mail: 202261103011@njtech.edu.cn

通信作者: 宗鹏安, 副教授. E-mail: pazong@njtech.edu.cn; 万舜, 副研究员. E-mail: wans@wuzhenlab.com

ZONG Peng'an, associate professor. E-mail: pazong@njtech.edu.cn;

WAN Shun, associate professor. E-mail: wans@wuzhenlab.com

sputtering power leads to a gradual decrease in the Ce/Fe atomic ratio and a corresponding increase in the hole concentration, which enhances the electrical conductivity (σ) but reduces the Seebeck coefficient (S). The film deposited at 110 W exhibits the highest thermoelectric performance, achieving a power factor (PF) of $76.7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at room temperature and $103.5 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 500 K. Building upon these findings, flexible $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ films were further fabricated on polyimide (PI) substrates with substrate heating applied during deposition to improve interfacial adhesion. A flexible thin-film thermoelectric generator was successfully integrated, and its potential application in temperature sensing was evaluated. The device demonstrates excellent mechanical flexibility and reliable thermal sensing performance, highlighting its promise for use in flexible thermoelectric sensor technologies.

Key words: thermoelectric; CoSb_3 ; thin film; magnetron sputtering; thermoelectric sensor

热电材料与器件因能够直接实现热能和电能之间的相互转换而受到广泛关注。例如,利用佩尔捷效应(Peltier effect)可以实现固态制冷,利用泽贝克效应(Seebeck effect)可以将废热转换为电能,该技术在应对日益增长的社会能源需求等方面具有重要意义^[1-4]。材料的热电优值 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 是衡量其热电转换性能的指标。其中, σ 为电导率; S 为泽贝克系数;表达式 $S^2\sigma$ 为功率因子(PF); T 为绝对温度; κ 为总热导率,通常包括电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l ^[5]。高性能热电材料需要具备高 S 、高 σ 和低 κ , 以实现高 ZT , 从而获得高热电转换效率^[6]。

除了需要高热电性能,柔性也是实际应用中的重要考量因素。与传统块体热电材料相比,柔性薄膜可以紧密贴合热源,并将温差转换为电能,从而降低对外部电源的依赖,为微型电子设备提供了新的电源技术^[7-8]。目前,柔性热电薄膜主要分为有机薄膜、无机薄膜和有机-无机复合薄膜三类。有机薄膜具有良好的柔性,但 S 较低,且耐高温能力较差,难以应用于高温环境。有机-无机复合薄膜在热电性能方面较纯有机材料有所提升,但其工作温度仍受到有机组分的限制。史迅研究员团队^[9-11]提出无机塑性概念,通过切割无机块体或轧制无机粉体得到了纯无机柔性热电薄膜。在柔性基底上进行磁控溅射,可以实现器件的图案化,是实现柔性热电薄膜的另一种可行途径。

方钴矿材料具有体心立方晶体结构,一般化学式为 MX_3 , 其中 M 代表过渡金属元素(如 Co、Fe 或 Rh), X 代表 V 族元素(如 As 或 Sb)^[12]。 CoSb_3 基方钴矿材料具有窄带隙、无毒、高稳定性等特点,是代表性的中温区热电材料。研究人员已针对 CoSb_3 块体的制备与性能优化展开了大量研究^[13-17],但近年来才逐步展开有关 CoSb_3 基薄膜的研究^[18-21]。目前的研究大部分聚焦于 n 型方钴矿。比如,掺杂

0.2%(原子分数)Ag 和 4.2%(原子分数)In 的 n 型 CoSb_3 在 650 K 处的 PF 可达 $294 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ^[22];掺杂 0.1%(原子分数)Ag 和 0.4%(原子分数)Ti 的 n 型 CoSb_3 在 623 K 处的 PF 可达 $300 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ^[20],表现出优异的热电性能。然而, p 型方钴矿的相关研究较少,且性能较低,比如 $\text{Ce}_{1.25}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 在 653 K 时的 PF 为 $110 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ^[21],特别是缺少关于磁控溅射功率对薄膜性能影响的研究以及柔性 CoSb_3 薄膜的制备与应用研究。

本研究基于磁控溅射在玻璃上沉积了 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 基热电薄膜,研究了溅射功率对 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜结构及热电性能的影响。然后以柔性 PI 为基底,通过磁控溅射结合基板加热增强 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 无机层与 PI 之间的界面结合,制备了柔性 p 型 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜,并集成了发电及传感器件,研究了其发电及传感性能。

1 实验方法

1.1 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 靶材制备

采用熔融-退火和热压烧结法制备靶材,首先按化学计量比称量高纯 Ce(Alfa, 99.9%)、Fe(Alfa, 99.99%)、Co(Alfa, 99.5%)和 Sb(Alfa, 99.99%)物料,真空封管后,以 $100 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$ 速率升温至 1373 K 并保温 20 h,淬火后在 953 K 退火 120 h。然后将所得铸锭研磨至细粉,并装入 $\phi 50.8 \text{ mm}$ 的石墨模具进行真空热压烧结(60 MPa, 913 K 保温 1 h),得到 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 裸靶。最后绑定裸靶与 Cu 背板,得到方钴矿靶材。

1.2 玻璃/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜制备

使用射频(RF)磁控溅射镀膜系统(JCP350, Beijing Technol Science Co., Ltd.)在洗净的玻璃衬底

上沉积 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜(图 1(a))。沉积环境为氩气(Ar)气氛, 沉积前将基础压力抽至 5.0×10^{-3} Pa。沉积气压设为 2.0 Pa, Ar 流量为 4.91×10^{-4} mol·min⁻¹, 基板转速为 10 r·min⁻¹。溅射功率分别设为 100、110、120 和 130 W, 沉积时间为 30 min。所得薄膜均在 300 °C 退火 1 h。

1.3 $\text{PI}/\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜及器件制备

将不锈钢掩膜板置于洗净的 PI 基底上, 并使用螺丝固定。基于最优的溅射参数(RF, 110 W)在洗净的 PI 上制备 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜, 并采用相同参数进行退火处理。随后将电极掩膜板固定于热电薄膜上, 磁控溅射沉积 Ag 电极, 即得到 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜器件(图 1(b))。

1.4 表征方法

采用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab, Rigaku, $\text{Cu K}\alpha$)对样品进行相分析。采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Pharos G1, Phenom-World)、透射电子显微镜(TEM, Hitachi)和能量色散光谱(EDS, Pharos G1, Phenom-World)表征样品微观形貌。采用霍尔系统(CH-100, CH-Magnetoelectricity Technology)测定样品的空穴浓度(p)、载流子迁移率(μ)及 σ 。通过泽贝克系数仪(PTM-3, Jiayitong Technology, Joule Yacht)表征室温 S 。使用热电性能测定仪(ZEM-3M10, Ulvac)表征变温 σ 与 S 。

2 结果与讨论

2.1 物相及微结构

图 2 为不同溅射功率沉积的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的 XRD 图谱。薄膜在(013)取向处出现明显衍射

峰, 与 CoSb_3 标准卡片 PDF#78-0976 相匹配。随着溅射功率从 100 W 增加到 110 W, (013)衍射峰强度增大, 表明结晶度提高。当溅射功率为 120 W 时, (013)衍射峰减弱, 结晶度下降。这是高溅射功率导致溅射粒子能量增加, 碰撞后内部缺陷增多。与 CoSb_3 标准卡片相比, $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的衍射峰向低角度偏移。根据布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中 d 为晶面间距, n 为反射级数, λ 为入射 X 射线波长, θ 为衍射角)可知, 衍射峰向低角度偏移, 说明 d 增大, 这归因于 Ce 原子的填充以及 Fe 的 Co 位替代。

图 3(a~d)为不同溅射功率沉积的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的 SEM 照片。薄膜表面存在均匀分布的小晶粒, 且随着溅射功率增加, 晶粒逐渐变大且更致密。这是因为溅射至基底的原子动能增加, 促进了吸附原子的扩散, 有利于形成大晶粒^[23]。图 3(e)为 110 W 溅射功率沉积样品的 Fe、Sb、Co 和 Ce 的元素分布图, 各元素分布均匀, 无偏析。图 3(f)为 110 W 溅射功率沉积的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的高倍 TEM(HRTEM)照片, 显示(013)晶面的晶格间距为 2.86 Å。样品存在致密纳米杂相, 尺寸约 5 nm。推测其可能是未化合的 Sb 或 FeSb_2 , 但由于含量较低, XRD 无法检测, 该杂相可能有助于降低薄膜 κ ^[24]。

2.2 热电性能与柔性

当溅射功率为 100~120 W 时, $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的 p 随溅射功率的增加而上升, 并在 120 W 时达到最大(图 4(a))。在 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 结构中, Co 的化合价为+3, Fe 掺杂时, Fe 为+2 价, Fe^{2+} 替代 Co^{3+} , 会引入多余的空穴, 而填充 Ce 会提供电子^[24-26]。表 S1 为根据 EDS 元素面扫分析得到的不同溅射功率制备的薄膜中各元素质量分数, 以及以 Co 摩尔比

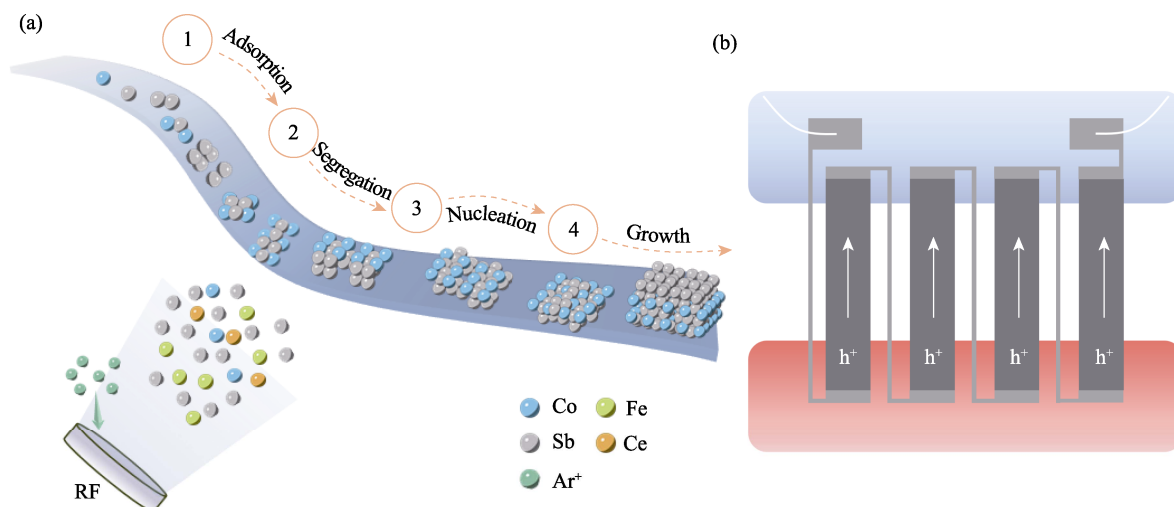


图 1 薄膜与热电器件制备示意图

Fig. 1 Diagrams of thin film and thermoelectric device fabrication

(a) Schematic diagram of fabrication of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin film by magnetron sputtering; (b) Schematic diagram of thermoelectric device

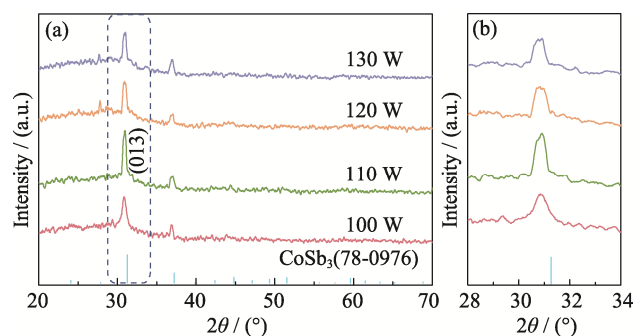


图2 不同溅射功率沉积的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜样品的XRD图谱
Fig. 2 XRD patterns of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin films deposited at different sputtering powers

(a) XRD patterns; (b) Localized enlargements of (013) crystal plane diffraction peak

为基准计算的化学式。通过选择多处位置测试取平均值以区分出成分上的差异。由于Ce的溅射阈值较高^[27],其溅射效率低于Fe。因此,相较于100 W溅射功率制备的样品而言,110和120 W样品的Ce含量降低,Fe含量增加,导致 p 上升。当溅射功率进一步增加到130 W时,靶材表面的原子溅射效率达到一个平衡状态,Ce的含量趋于饱和,Fe的相对含量降低,因此 p 出现一定程度的下降。

$\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的 μ 在溅射功率从100 W增加到120 W过程中逐渐降低(图4(b)),这是由于随着溅射功率的增大,所产生的缺陷增多,表面更加粗糙(图3(a~d))。此外, μ 通常还受 p 影响,溅射功率提升到130 W时, p 下降, μ 有所回升^[28]。

由于 p 和 μ 的共同影响,120 W溅射功率制备的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的 σ 最高,为 $60 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (图4(c))。根据Mott方程(式(1))^[29]可知, S 与 p 成反比。

$$|S| = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3p} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (1)$$

其中, h 为普朗克常数($6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$), k_B 为玻尔兹曼常数($1.380649 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$), m^* 为载流子有效质量(kg), T 为绝对温度(K), e 为基本电荷量($1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$)。如图4(d)所示,随着溅射功率增加,薄膜 S 先降低后升高,而 p 则是先增大后减小(图4(a)),两者符合Mott方程关系。图4(e)为不同溅射功率制备的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的室温PF,当溅射功率为110 W时,薄膜的室温PF最大($76.7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)。图4(f)对比了本研究与其他 CoSb_3 基薄膜的PF^[20-22, 24, 30-31],表明 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜在室温下具有优异的热电性能。

图4(g~i)为110 W溅射功率制备的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的 σ 、 S 和PF随温度的变化曲线。因采用不同设备测试室温与变温性能,变温测试中300 K性能与室温测试性能有一定误差。如图4(g)所示,110 W溅射的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜在300 K时的 σ 为 $53 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。随着温度上升, σ 明显增加。与块体材料呈现简并半导体特性^[32]不同, $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜表现出典型的半导体特性且 μ 很低。这是由于薄膜中存在大量晶界和缺陷,从而在载流子传输期间散射载流子,导致 σ 较低。随着温度升高,载流子的热激发效应增强,使部分载流子能够克服晶界势垒,提升 μ ,进而提升 σ 。而块体材料遵循 $T^{3/2}$ 规律,声子散射主导散射机制, μ 随温度升高而降低,从而导致 σ 随之降低。此外,图3(f)中的致密纳米杂相对薄膜整体的热电性能有不可忽略的影响^[24]。由于双极扩散效应, S 在较高温度下降低。当 $T=450 \text{ K}$ 时,PF达到了最高值 $103.5 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

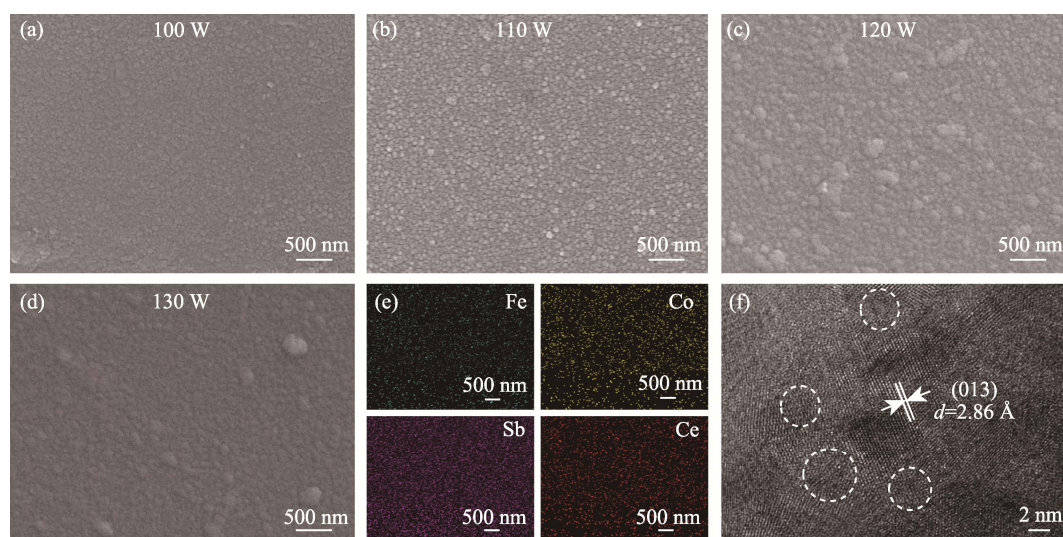


图3 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜样品的微观表征

Fig. 3 Microstructure analyses of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin films

(a-d) SEM images of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin films deposited at different sputtering powers; (e) EDS elemental mappings and (f) HRTEM image of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin film deposited at 110 W

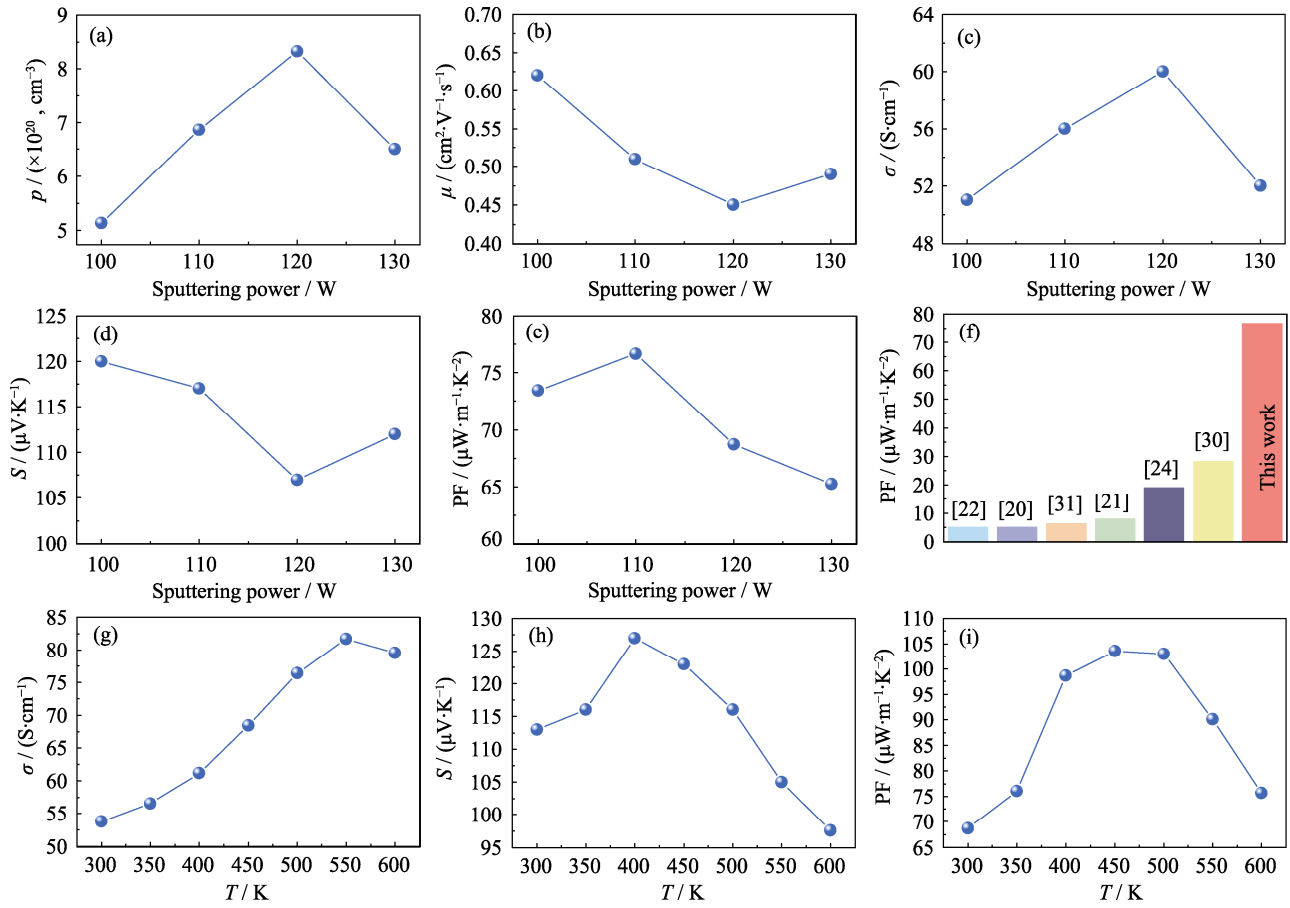
图 4 不同溅射功率制备的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的热电性能

Fig. 4 Thermoelectric performance of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin films prepared at various sputtering powers (a-e) p , μ , σ , S , and PF of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin films prepared under different sputtering powers; (f) Comparison of PF of CoSb_3 -based films at room temperature^[20-22, 24, 30-31]; (g-i) Relationship between σ , S , and PF of the 110 W $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ sample as a function of temperature

图 5(a)为在玻璃弯管上贴合弯曲薄膜(110 W 溅射功率制备样品)的示意图。图 5(b)为将该薄膜样品放置在不同曲率半径(r)的玻璃管上,并经历 200 次弯曲循环后薄膜电导率的变化图,其中 σ 为薄膜在多次弯曲循环后的电导率, σ_0 为未弯曲状态下的电导率,整体变化均保持在 10%以内。图 5(c)为在弯曲半径为 6 mm 的弯管上以 50 次为一组,共进行 350 次弯曲循环的电性能变化曲线。在经历 350 次弯曲循环后,薄膜电导率变化保持在 10%以内,表明在不同弯曲条件下,该薄膜表现出优异的稳定性和柔性。图 S1 对比了开启和关闭基板加热的薄膜在弯曲测试中的电导率变化,体现了开启基板加热对解决薄膜与柔性基底之间结合问题的重要性。

2.3 热电发电及触敏传感器

图 5(d)为利用 110 W 溅射功率沉积的薄膜样品所制备的热电器件的性能测试伏安电路图,一端固定至加热台作为热端,另一端暴露于环境空气作为冷端,从而建立稳定的温差(ΔT)。同时,外接不同阻值的电阻,分析器件在不同负载条件下的输出特性,

包括输出电压、输出电流和输出功率。如图 5(e)所示,随着 ΔT 从 30 K 增加到 90 K,输出电压从 10.66 mV 增加到 30.33 mV(图 5(e))。输出功率(P)由以下公式计算^[33]:

$$P = \frac{E^2}{\frac{(R_{\text{ex}} - R_{\text{total}})^2}{R_{\text{ex}}} + 4R_{\text{total}}} \quad (2)$$

其中, E 为器件的输出电压(mV), R_{ex} 为外部电阻(Ω), R_{total} 为传感器(R_{TEG})与万用表($R_{\text{multimeter}}$)的总内阻(Ω)。当 ΔT 恒定时,最大输出功率在 $R_{\text{ex}} = R_{\text{total}}$ 时实现。随着 ΔT 的增加,输出功率从 1.7 nW 增加到 14.4 nW(图 5(f))。

此外,柔性热电薄膜可用作温度传感器,如应用于触敏传感。由多个热电支腿组成的触敏传感器的输出电压(ΔV)可由公式(3)计算^[34]:

$$\Delta V = \Delta TS = \Delta T \sum_{i=1}^x S_i \quad (3)$$

S 的大小取决于触敏的热电支腿数量(i)及其本征泽

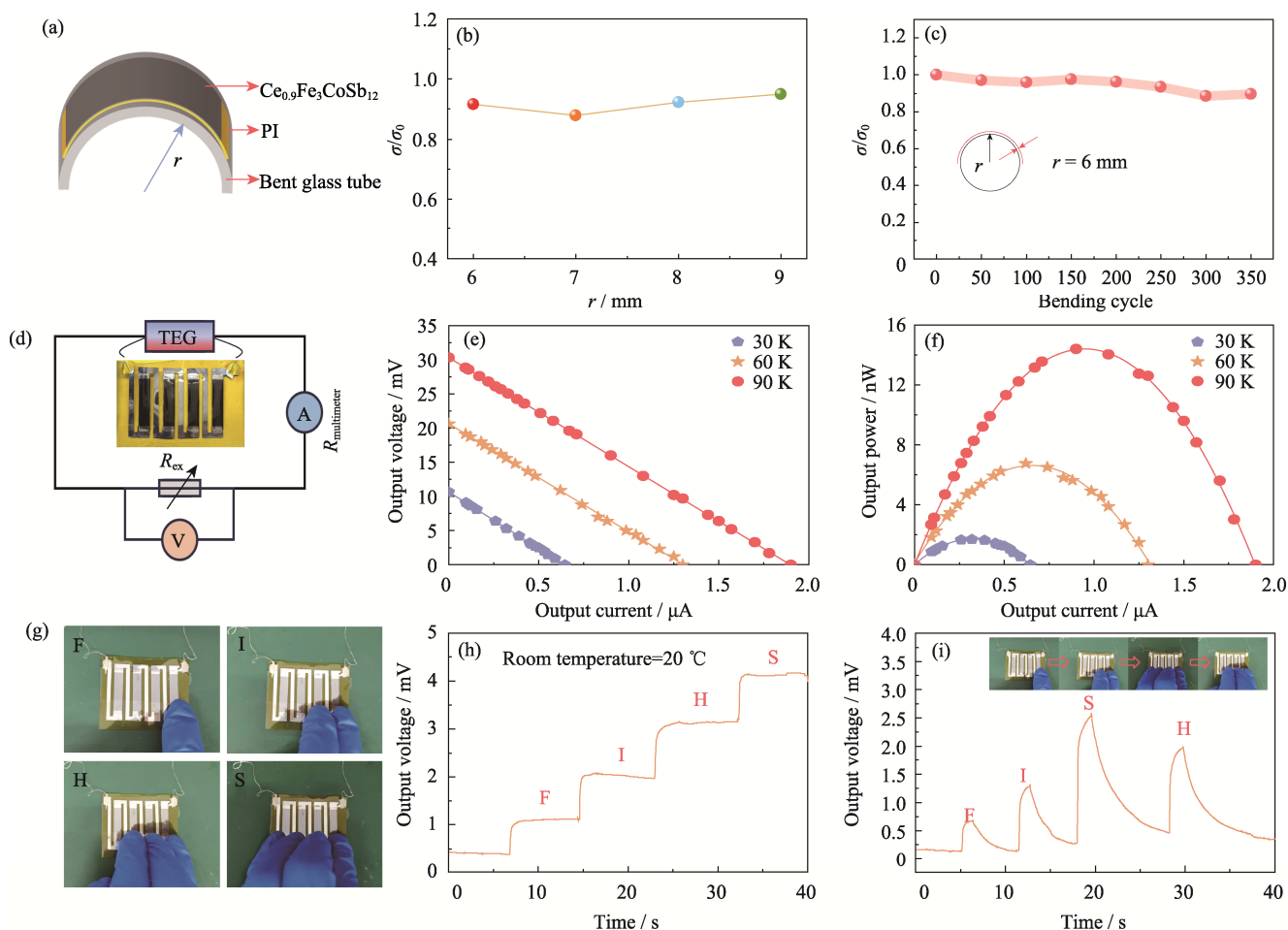


图 5 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 柔性热电器件的柔性、发电性能以及触碰测试

Fig. 5 Characterization of mechanical flexibility, thermoelectric output and touch sensing capability of the $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ flexible thermoelectric device

- (a) Schematic diagram of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ flexible thin film placed on a bent tube during the bending test; (b) σ/σ_0 varied with different curvature radii after 200 bending cycles on tubes; (c) σ/σ_0 varied with bending cycles on a tube with a curvature radius of 6 mm; (d) Schematic diagram of the voltage-current circuit for device output performance testing; (e) Relationship between output voltage and output current under different ΔT ; (f) Relationship between output power and output current under different ΔT ; (g, h) Output voltage corresponding to different numbers of legs touched on the touch sensor; (i) Voltage signals converted into words by touch sensor, using "FISH" as an example

贝克系数(S_i)。因此, 触碰不同数量的支腿, 可输出不同的电压信号(图 5(g))。如图 5(h)所示, 随着触碰支腿数量的增加, 输出电压同比例增大。对 1~4 个数量的支腿触碰分别定义为字母“F”、“I”、“H”和“S”, 通过不同的触碰方式, 可以组成不同的单词。例如依次触摸 1、2、4、3 个支腿, 可以组成单词“FISH”(图 5(i))。手指的接触面积会有一定误差, 导致电压的绝对幅度略有波动, 但相对变化稳定, 后期可以控制接触面积使电压信号保持稳定。这种触碰传感器有望帮助有语言障碍的人群。

2.4 呼吸传感器

如图 6(a)所示, 本研究设计了一种热电呼吸传感器。将图 5(d)所示的热电器件的一端放置在口罩外与环境空气接触, 作为冷端; 另一端放置在口罩

内暴露于人体呼出的温暖气流中, 作为热端。呼吸过程中, 传感器两端产生温度差, 基于泽贝克效应生成输出电压信号。呼吸频率(RR)是评估人体代谢状态的关键指标^[35]。在静息状态下, 人体通常保持稳定的 RR。图 6(b)显示, 在 350 s 的呼吸测试过程中, 整体 RR 保持稳定, 表明呼吸传感器具有良好的稳定性。然而, 随着代谢需求增加(例如站立或跳跃), RR 随之升高, 说明机体对氧气摄取和二氧化碳代谢的需求增加。不同的运动状态直接影响心肺功能, 进而改变 RR, 导致输出电压变化, 如图 6(c~e)所示。在跳跃过程中, RR 相对较高, 约为 31.25 min^{-1} , 对应周期 t 为 1.92 s。停止跳跃并进入坐姿静息状态后, RR 明显降低至 13.45 min^{-1} 。这一热电呼吸传感器有望应用于智能健康监测领域。

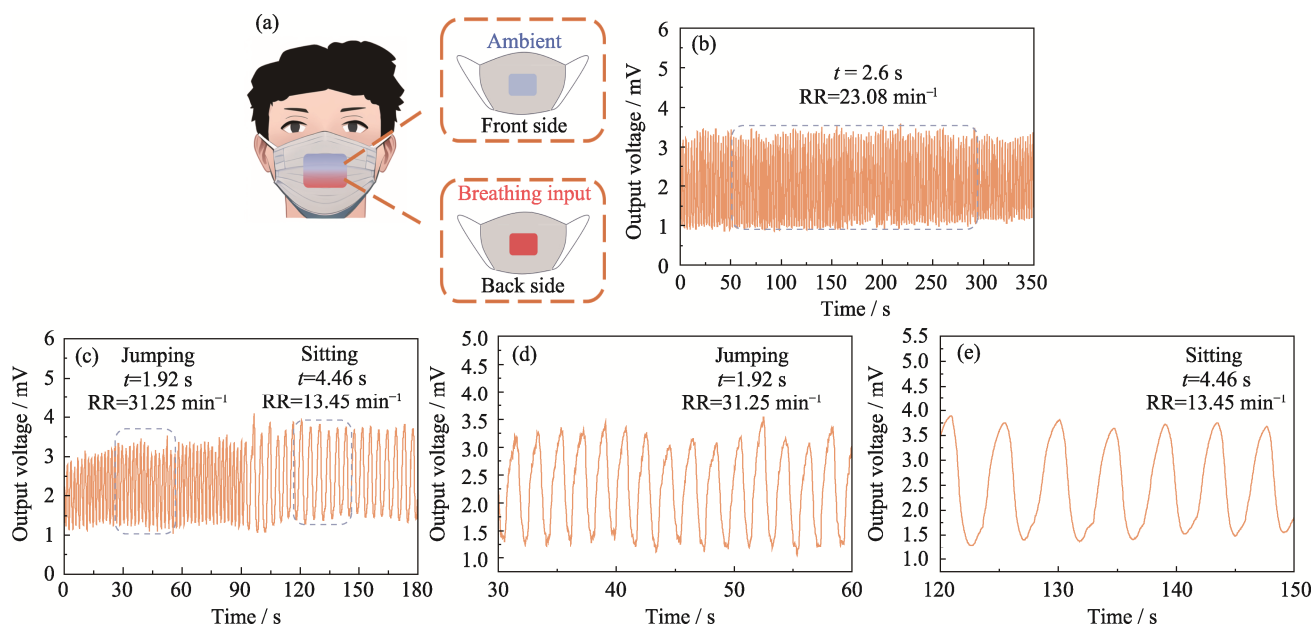


图 6 呼吸传感输出测试

Fig. 6 Respiratory sensing output test

(a) Integration of the respiratory sensor into a mask, with the backside positioned near the breathing inlet and the front side exposed to the ambient air; (b) Voltage signals detected by the sensor while worn in a resting state; (c-e) Voltage signals recorded during the transition from jumping to sitting while wearing the sensor

3 结论

本研究采用射频磁控溅射技术制备了 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜, 研究了不同溅射功率对薄膜热电性能的影响。结果表明, 110 W 溅射功率制备的薄膜可实现最大室温 $\text{PF}(76.7 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$, 在 500 K 时其 PF 可达 $103.5 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。进一步制备了柔性热电发电机及传感器, 并进行了触碰传感及呼吸传感演示。结果表明, 基于 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 热电薄膜开发的传感器有望应用于语言辅助及健康监测。本工作进一步推进了方钴矿基热电薄膜在传感领域的应用。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250137> 查看。

参考文献:

- [1] TAN G J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(19): 12123.
- [2] SHI X, CHEN L, UHER C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 2016, **61**(6): 379.
- [3] IBÁÑEZ M, LUO Z S, GENÇ A, *et al.* High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks. *Nature Communications*, 2016, **7**: 10766.
- [4] LIU B, HU J Z, ZHOU J, *et al.* Thermoelectric transport in nanocomposites. *Materials*, 2017, **10**(4): 418.
- [5] XIAO Y, ZHAO L D. Seeking new, highly effective thermoelectrics. *Science*, 2020, **367**(6483): 1196.
- [6] JIANG B B, WANG W, LIU S X, *et al.* High figure-of-merit and power generation in high-entropy GeTe-based thermoelectrics. *Science*, 2022, **377**(6602): 208.
- [7] CAO T Y, SHI X L, CHEN Z G. Advances in the design and assembly of flexible thermoelectric device. *Progress in Materials Science*, 2023, **131**: 101003.
- [8] GAO M Y, WANG P, JIANG L L, *et al.* Power generation for wearable systems. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(4): 2114.
- [9] LIANG J S, WANG T, QIU P F, *et al.* Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(10): 2983.
- [10] YANG Q Y, YANG S Q, QIU P F, *et al.* Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors. *Science*, 2022, **377**(6608): 854.
- [11] WEI T R, JIN M, WANG Y C, *et al.* Exceptional plasticity in the bulk single-crystalline van der Waals semiconductor InSe. *Science*, 2020, **369**(6503): 542.
- [12] NOLAS G S, MORELLI D T, TRITT T M. Skutterudites: a phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications. *Annual Review of Materials Research*, 1999, **29**: 89.
- [13] LIU Z Y, WANG Y G, YANG T, *et al.* Alloying engineering for thermoelectric performance enhancement in p-type skutterudites with synergistic carrier concentration optimization and thermal conductivity reduction. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(3): 539.
- [14] ROGL G, GRYTSIV A, ROGL P, *et al.* Nanostructuring of p- and n-type skutterudites reaching figures of merit of approximately 1.3 and 1.6, respectively. *Acta Materialia*, 2014, **76**: 434.
- [15] TANG Y L, GIBBS Z M, AGAPITO L A, *et al.* Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb_3 skutterudites. *Nature Materials*,

- 2015, **14**(12): 1223.
- [16] MENG X F, LIU Z H, CUI B, *et al.* Grain boundary engineering for achieving high thermoelectric performance in n-type skutterudites. *Advanced Energy Materials*, 2017, **7**(13): 1602582.
- [17] LIU Z Y, ZHU J L, TONG X, *et al.* A review of CoSb₃-based skutterudite thermoelectric materials. *Journal of Advanced Ceramics*, 2020, **9**(6): 647.
- [18] ORTIZ B R, CRAWFORD C M, MCKINNEY R W, *et al.* Thermoelectric properties of bromine filled CoSb₃ skutterudite. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(21): 8444.
- [19] HERMANN R P, JIN R Y, SCHWEIKA W, *et al.* Einstein oscillators in thallium filled antimony skutterudites. *Physical Review Letters*, 2003, **90**(13): 135505.
- [20] WEI M, MA H L, NIE M Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of CoSb₃ thin films by Ag and Ti co-doping. *Materials*, 2023, **16**(3): 1271.
- [21] LI D, SHI X L, ZHU J X, *et al.* Ce-filled Ni_{1.5}Co_{2.5}Sb₁₂ skutterudite thin films with record-high figure of merit and device performance. *Advanced Energy Materials*, 2023, **13**(37): 2301525.
- [22] ZHENG Z H, SHI X L, AO D W, *et al.* Rational band engineering and structural manipulations inducing high thermoelectric performance in n-type CoSb₃ thin films. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105683.
- [23] AMIRGHASEMI F, KASSEGNE S. Effects of RF magnetron sputtering deposition power on crystallinity and thermoelectric properties of antimony telluride and bismuth telluride thin films on flexible substrates. *Journal of Electronic Materials*, 2021, **50**(4): 2190.
- [24] LI D, SHI X L, ZHU J X, *et al.* High-performance flexible p-type Ce-filled Fe₃CoSb₁₂ skutterudite thin film for medium-to-high-temperature applications. *Nature Communications*, 2024, **15**: 4242.
- [25] CAO X F, HE M K, MA B P, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of Mn-filled p-type (Fe, Co)Sb₃ skutterudites via Co/Fe ratio regulation and extra Sb compensation. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, **972**: 172815.
- [26] YADAV S, CHAUDHARY S, PANDYA D K. Enhancing thermoelectric properties of p-type CoSb₃ skutterudite by Fe doping. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2021, **127**: 105721.
- [27] RAUSCHENBACH B. Low-energy ion irradiation of materials. Cham: Springer International Publishing, 2022: 123–174.
- [28] JUNLABHUT P, NUTHONGKUM P, HARNWUNGGMOUNG A, *et al.* Thickness dependence of thermoelectric properties and maximum output power of single planar Sb₂Te₃ films. *Materials*, 2022, **15**(24): 8850.
- [29] SHI T F, CHEN M R, ZHANG C R, *et al.* Modifying carbon fiber fabric for flexible thermoelectric energy conversion. *Applied Surface Science*, 2023, **610**: 155479.
- [30] ZHENG Z H, WEI M, LUO J T, *et al.* An enhanced power factor via multilayer growth of Ag-doped skutterudite CoSb₃ thin films. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, **5**(6): 1409.
- [31] ZHENG Z H, NIU J Y, AO D W, *et al.* In-situ growth of high-performance (Ag, Sn) Co-doped CoSb₃ thermoelectric thin films. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **92**: 178.
- [32] LI X G, LIU W D, LI S M, *et al.* Ce filling limit and its influence on thermoelectric performance of Fe₃CoSb₁₂-based skutterudite grown by a temperature gradient zone melting method. *Materials*, 2021, **14**(22): 6810.
- [33] WANG Z W, ZHANG C R, ZHANG J, *et al.* Construction of an MXene/organic superlattice for flexible thermoelectric energy conversion. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, **5**(9): 11351.
- [34] ZHU J J, SUN C, FENG W L, *et al.* Permeable carbon fiber based thermoelectric film with exceptional EMI shielding performance and sensor capabilities. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(8): 1119.
- [35] ZHANG C R, ZONG P A, GE Z S, *et al.* MXene-based wearable thermoelectric respiration sensor. *Nano Energy*, 2023, **118**: 109037.

补充材料:

$\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜的磁控溅射制备及其热电与传感性能研究

葛焯明¹, 汤哲¹, 刘苗¹, 娄四泽¹, 刘振国², 周岩³, 万舜⁴, 宗鹏安¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211800; 2. 西北工业大学宁波研究院 浙江省柔性电子重点实验室, 宁波 315103; 3. 南京师范大学 物理科学与技术学院, 南京 211046; 4. 乌镇实验室, 桐乡 314500)

如表 S1 所示, 随着溅射功率从 100 W 上升到 120 W, 薄膜的 Ce 含量下降, Fe 含量升高, 导致空穴浓度上升; 130 W 溅射功率制备的薄膜的 Ce 含量较多, 电子浓度上升, 使得空穴浓度下降。

如图 S1 所示, 与开启基板加热的薄膜相比, 关

闭基板加热所制备的薄膜的电导率随着弯折次数的增加大幅下降, 证实了基板加热对增强薄膜与 PI 基底间力学结合的重要性。

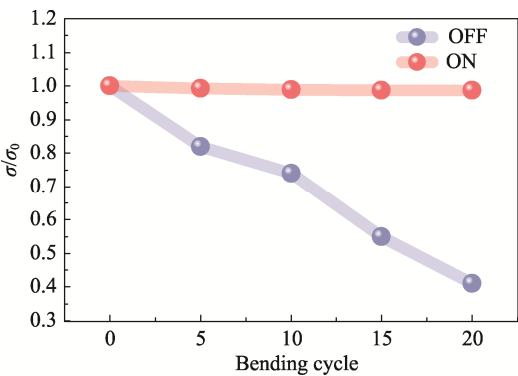


图 S1 开启与关闭基板加热的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ 薄膜在多次弯折后的电导率变化

Fig. S1 Changes in conductivities of $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ thin films on multiple bending cycles with substrate heating on and off

表 S1 不同溅射功率薄膜的各元素质量分数
和以 Co 摩尔比为基准计算的薄膜化学式

Table S1 Mass fractions of various elements in thin films deposited at different sputtering powers and chemical formulas of films calculated with Co molar ratio as the base

Sputtering power/W	Ce/%	Fe/%	Co/%	Sb/%	Formula
100	7.23	8.91	3.24	80.62	$\text{Ce}_{0.938}\text{Fe}_{2.9}\text{CoSb}_{12.04}$
110	6.88	9.21	3.14	80.77	$\text{Ce}_{0.92}\text{Fe}_{3.09}\text{CoSb}_{12.43}$
120	6.82	9.98	3.38	79.81	$\text{Ce}_{0.85}\text{Fe}_{3.14}\text{CoSb}_{11.43}$
130	6.83	9.03	3.04	81.09	$\text{Ce}_{0.942}\text{Fe}_{3.13}\text{CoSb}_{12.9}$