

Bi 掺杂调控 $\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ 合金热电性能的研究

孙兵¹, 王麒栋^{1,2}, 张军祥¹, 孟振振¹, 陈婷婷¹

(1. 潍坊学院 物理与电子信息学院 山东省氮化镓材料与应用重点实验室, 山东 潍坊 261061;
2. 济南市 X 射线光学重点实验室, 山东 济南 250002)

摘要: GeTe 合金作为中温区极具潜力的热电材料, 因其优异的热电性能而备受关注。本研究采用真空熔炼结合热压烧结工艺, 成功制备出 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 系列合金。结果表明, Bi 元素的引入显著降低了合金的载流子浓度, 进而增加了塞贝克系数。随着 Bi 掺杂浓度的增加, 合金的晶体结构由菱面体相逐渐转变为立方相。同时, Bi 的引入加剧了 GeTe 合金内部的晶格畸变, 增强了声子散射, 降低了晶格热导率, 且由于电阻率的升高, 电子热导率显著降低。在 773 K 时, $\text{Ge}_{0.78}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金的热导率降低至 $1.34 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。最终, 该合金在中低温下的热电优值得到提高, 同时在中高温区保持了较高的热电优值, 从而获得了高达 0.80 的平均热电优值。

关键词: 热电材料; 元素掺杂; GeTe; 热导率; 热电优值

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1002-4026(2026)02-0020-07

开放科学(资源服务)标志码(OSID):



Thermoelectric properties of Bi-doped $\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ alloys

SUN Bing¹, WANG Qidong^{1,2}, ZHANG Junxiang¹, MENG Zhenzhen¹, CHEN Tingting¹

(1. School of Physics and Electronic Information, Shandong Provincial Key Laboratory of Gallium Nitride Materials and Applications, Weifang University, Weifang 261061, China; 2. Jinan Key Laboratory of X-ray Optics, Jinan 250002, China)

Abstract: GeTe-based alloys have attracted considerable attention as promising mid-temperature thermoelectric materials owing to their excellent performance. In this study, a series of $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys were synthesized by vacuum melting followed by hot-press sintering. The results demonstrate that Bi incorporation significantly enhances the Seebeck coefficient. With increasing Bi content, the crystal structure gradually evolves from a rhombohedral to a cubic phase. Simultaneously, Bi-induced lattice distortion intensifies phonon scattering, leading to a marked reduction in lattice thermal conductivity, while the electronic thermal conductivity also decreases as a result of reduced electrical conductivity. At 773 K, the total thermal conductivity of $\text{Ge}_{0.78}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ reaches a low value of $1.34 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$. Consequently, the alloys exhibit enhanced thermoelectric figure of merit (Z_T) values in the low-to-mid temperature range while maintaining high Z_T at elevated temperatures, yielding a high average thermoelectric figure of merit ($Z_{T,\text{avg}}$) of 0.80.

Key words: thermoelectric materials; doping; GeTe; thermal conductivity; thermoelectric figure of merit

收稿日期: 2025-12-03 修回日期: 2026-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(12204355, 52272210); 山东省自然科学基金(ZR2023QE282, ZR2022QA018, ZR2022QA009); 山东省氮化镓材料与应用重点实验室; 济南市 X 射线光学重点实验室开放课题(2024JKLXOOP003)

作者简介: 孙兵(1988—), 男, 博士, 教授, 研究方向为热电材料, E-mail: wywdsunbing@wfu.edu.cn

热电材料能够实现热能与电能直接相互转换,在能源利用领域展现出广阔的应用前景^[1-2],但其较低的转换效率限制了其大规模应用^[3]。材料的热电性能通常由无量纲热电优值(Z_T 值)来量化,其表达式为 $Z_T = S^2 \cdot T / \rho \kappa_{\text{tot}}$ ^[4-5],其中 S 为塞贝克系数, ρ 为电阻率, T 为绝对温度, κ_{tot} 为总热导率。总热导率由电子热导率(κ_e)及晶格热导率(κ_l)贡献,即 $\kappa_{\text{tot}} = \kappa_e + \kappa_l$,而 S^2 / ρ 被定义为功率因子(P_F)^[6-7]。由于上述参数之间存在复杂的耦合关系,无法通过单独调节某一参数来提高 Z_T 值。因此,要实现高 Z_T 值,需要解耦或平衡这些参数^[8-9]。目前已有多种提升策略:通过掺杂元素调控载流子浓度(n)^[10-12];利用能带工程提高态密度有效质量,以增强塞贝克系数^[13-14];通过声子工程引入晶格缺陷以散射声子,从而降低晶格热导率(κ_l)^[15]。

近二十年来,传统热电材料的性能改进以及新型高效热电材料的开发均取得了显著进展。在热电材料家族中,多数材料在高温下表现出优异性能。然而,开发中温区高性能热电材料具有重要的实际意义。其中,GeTe 基化合物被广泛认为是中温区极具潜力的热电材料之一^[16]。本征 GeTe 易形成 Ge 空位,导致样品载流子浓度过高^[17],进而造成热导率高、塞贝克系数低的问题,最终限制其 Z_T 值的提升。基于此,通过抑制过量 Ge 空位以降低载流子浓度,成为有效改善 GeTe 的热电性能的有效途径^[18],具体可通过反向掺杂与合金化等方法来实现。

在 GeTe 合金中,Mn 元素掺杂可以有效提高塞贝克系数,Pb 元素掺杂能降低总热导率,二者共掺杂可协同优化 GeTe 合金的电输运和热输运性能,但样品的载流子浓度仍过高^[19]。因此本研究以 $\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ 为基体,进行 Bi 掺杂,进一步降低载流子浓度,同时增强声子散射降低热导率。研究表明,在 Mn/Pb 共掺杂的基础上引入 Bi 元素后,进一步优化了其载流子浓度,使样品的塞贝克系数进一步升高,保持了较高的功率因子,同时中低温区电子与晶格热导率的同步降低,使样品在中低温下 Z_T 值得以提高,最终使全温区平均 Z_T 值也得到了显著提升。

1 实验部分

1.1 样品制备

根据 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ ($x=0,0.02,0.04,0.06$) 的化学计量比称取高纯度 Ge、Pb、Mn、Bi 和 Te 原料,并将其密封于内径为 15 mm 的真空石英管中。将石英管置于淬火炉中,缓慢升温至 1 423 K 并保温 6 h,随后冷却至室温。将所得的铸锭用玛瑙研钵研磨成粉后,装入石墨模具,在 823 K、40 MPa 条件下热压烧结 1 h,最终获得高密度块体样品。

1.2 样品表征和性能测试分析

采用 X 射线衍射(XRD, Smartlab3KW)分析样品的物相结构;通过扫描电子显微镜(SEM, JSM-6701F)观察样品的微观形貌;利用能量色散谱(EDS)分析样品的化学成分与元素分布。

通过 Linseis LSR-3/1100 设备在氦气氛围下,同步测量样品在 323~773 K 温度范围内的电阻率(ρ)和塞贝克系数(S)。总热导率(κ_{tot})通过公式 $\kappa_{\text{tot}} = Dc_p d$ 计算得出,其中 D 为热扩散系数、 c_p 为比热容、 d 为密度。采用激光热导仪(LFA-457)测量热扩散系数,通过阿基米德法测量密度,采用杜隆-珀蒂定律计算比热容^[20-21]。

2 结果与讨论

2.1 物相组成与微观结构分析

图 1(a)呈现了 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ ($x=0,0.02,0.04,0.06$) 系列样品的 XRD 图谱。对于 $x=0,0.02,0.04$ 的样品,其衍射峰均与菱面体结构 GeTe 的标准卡(PDF No. 06-0469)的特征衍射峰一致;而 $x=0.06$ 的样品衍射峰则与空间群为 Fm-3m 的立方岩盐结构 GeTe 标准卡(PDF No. 52-0849)完全匹配。XRD 图谱中仅检测到 Ge 的杂质峰,表明样品中存在微量 Ge 杂质相,未出现 Mn、Pb、Bi 等元素对应的杂质衍射峰,表明上述

掺杂元素已成功进入 GeTe 晶格。Ge 杂质相的形成与 GeTe 自身的热力学特性密切相关,该现象在 GeTe 基合金的高温熔炼制备过程中已被广泛报道^[22]。

此外,随着 Bi 掺杂浓度的增加,41°~44°范围内属于菱面体相 GeTe 的特征双峰逐渐融合,并最终演变为单一宽峰。这一现象表明 Bi 元素的引入使晶体结构由菱面体相转变为立方相,进而形成更利于电子输运性能优化的能带结构^[23]。图 1(b)展示了该系列样品的晶格参数变化规律,可见晶格参数随 Bi 掺杂量的增加呈单调递增趋势。这一变化主要源于原子半径较小的 Ge 原子(~1.25 Å)被较大 Bi 原子(~1.63 Å)取代所导致的晶格膨胀。

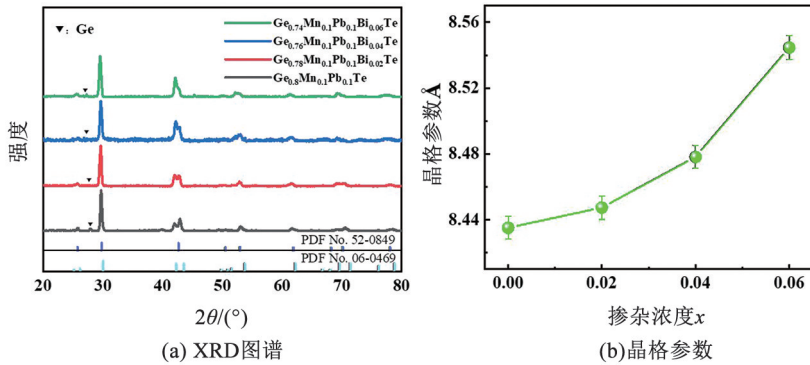


图 1 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 合金 XRD 图谱和晶格参数

Fig.1 XRD patterns and lattice parameters of $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys

对 $\text{Ge}_{0.78}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金进行 EDS 元素分布表征,结果如图 2(a)所示。Ge 元素在合金中呈现局部偏聚,而 Mn、Pb、Bi、Te 等 4 种元素在所观测区域内均匀分布。该结果与 XRD 分析结论一致,进一步证实 Mn、Pb、Bi 元素已成功掺杂并均匀固溶到 GeTe 基体中。图 2(b)为样品的 SEM 断口形貌,可见样品的致密度高,断口表面孔隙率极低。上述结果表明,真空熔炼结合热压烧结的制备工艺能够实现成分均匀、结构致密的多元素掺杂 GeTe 热电材料,为其规模化合成提供了可行的技术路径。

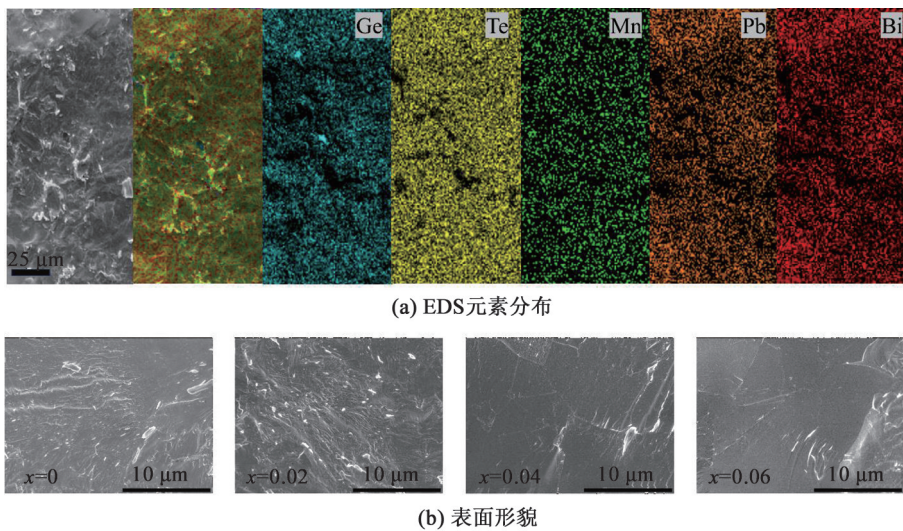


图 2 $\text{Ge}_{0.78}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金 EDS 元素分布和 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 的 SEM 图像

Fig.2 EDS elemental mapping of the $\text{Ge}_{0.78}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ alloy and SEM images of $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$

2.2 热电材料性能分析

图 3 展示了 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 系列样品电输运性能随温度的变化规律。由图 3(a)可见,所有样品的电阻率(ρ)均随 Bi 掺杂量的增加而单调递增。在 323 K 时, $x=0$ 的样品电阻率为 $0.547 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$,而 $x=0.06$ 的样品电阻率显著增至 $3.48 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 。总体来看,低 Bi 掺杂浓度($x=0, 0.02$)样品的电阻率随测试温度的升

高呈持续上升态势。对于 $x=0.04、0.06$ 的样品,其电阻率-温度曲线在约 473 K 处出现拐点,该现象可归因于菱面体相中的本征激发过程^[24]。而 $x=0.06$ 在 670 K 附近的另一拐点则源于样品发生菱面体相向立方相的结构相变^[25]。在低温测试区间,所有样品的电阻率均急剧上升,这一现象推测与载流子浓度及载流子迁移率的协同下降密切相关。

图 3(b) 为 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 样品塞贝克系数随温度的变化关系。所有样品的塞贝克系数均为正值,表明其主要载流子为空穴,呈 p 型导电。此外,随着 Bi 含量增加,塞贝克系数显著升高。为此,我们测量了室温载流子浓度并计算了迁移率,结果如图 3(d) 所示。从图中可以看出,载流子浓度随 Bi 含量增加而降低,这源于 Bi^{3+} 对 Ge^{2+} 的不等价替代^[26-29]。该过程降低了空穴浓度,进而导致了塞贝克系数的增大。随着温度的升高,未掺杂 Bi 元素的样品塞贝克系数单调增加,而 Bi 掺杂样品的塞贝克系数在 673 K 以下随温度上升,之后出现下降,并于 673 K 达到最大值。最终, $x=0.06$ 的样品在 673 K 时获得最高的塞贝克系数 $S=212.97 \mu\text{V}/\text{K}$ 。

图 3(c) 为功率因子随温度的变化关系。中低温区 $x=0.02$ 样品的功率因子有所提高,尽管 Bi 掺杂总体上因电阻率的升高而导致功率因子有所降低,但样品仍保持了较高的功率因子。在 323 K 时, $x=0.02$ 样品的功率因子达到 $1\ 210.8 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$,较于本征 GeTe 的报道值 ($880 \mu\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$) 提高了 37.6%^[25]。

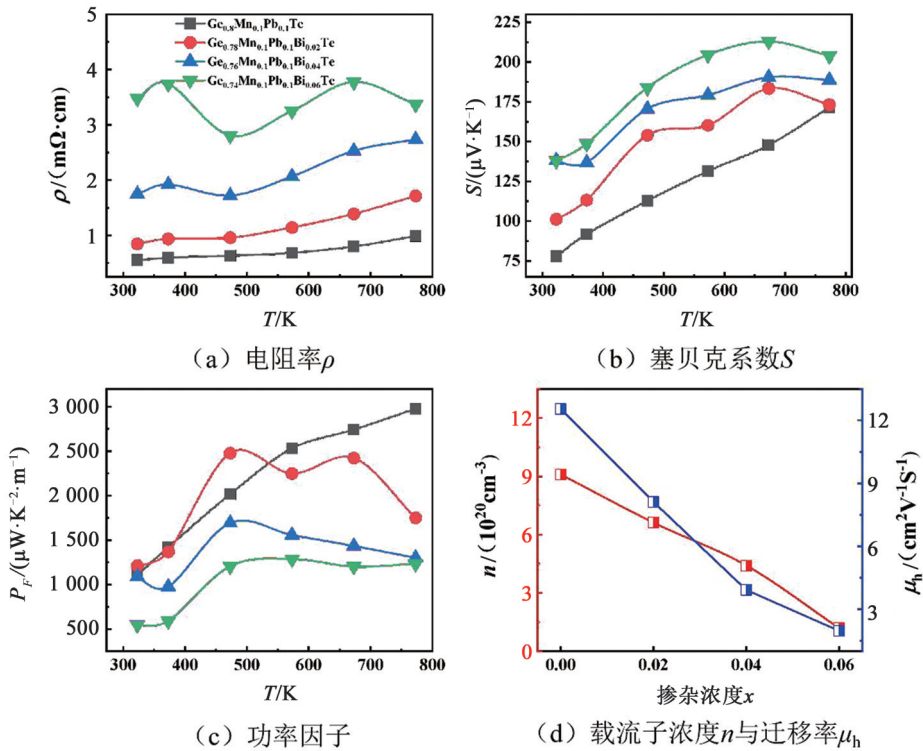
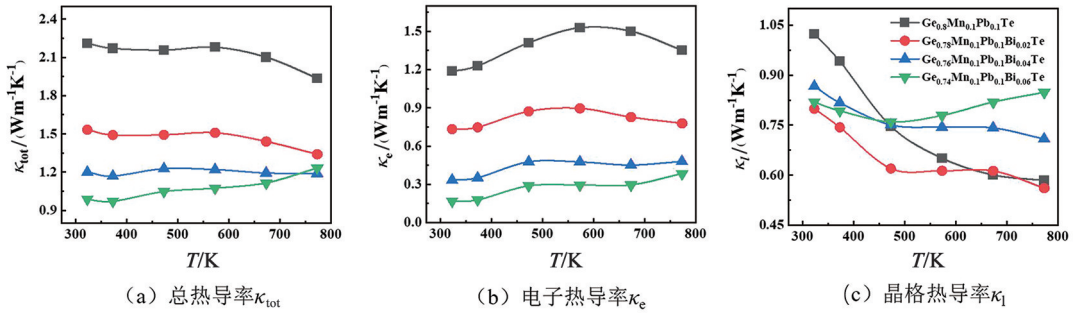


图 3 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 合金的电性能

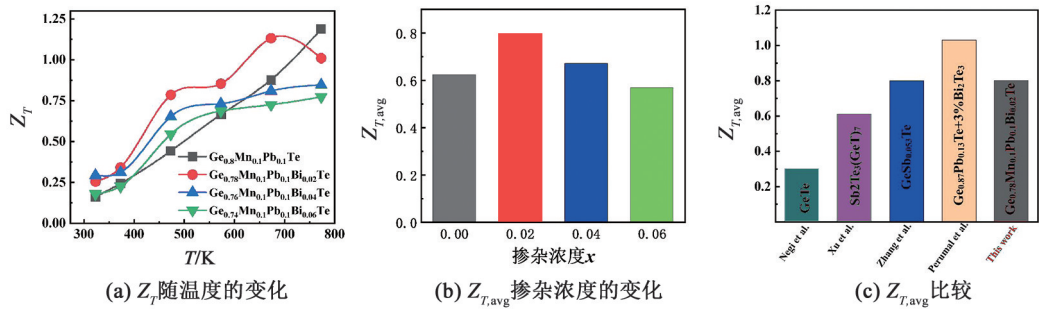
Fig.3 Electrical transport properties of $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys

图 4 展示了样品热性能参数随温度的变化。图 4(a) 为总热导率随温度的变化,结果显示,向 $\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ 中掺杂 Bi 后,总热导率呈现下降趋势。且掺杂浓度越高,热导率下降越明显。在 323 K 时,未掺杂样品的总热导率高达 $2.21 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,而 $x=0.06$ 样品的总热导率降至 $0.99 \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。电子热导率 (κ_e) 通过维德曼-弗兰兹定律 ($\kappa_e = L \cdot T/\rho$) 估算,其中洛伦兹数 (L) 由公式 $L = 1.5 + \exp(-|S|/116)$ ^[24] 计算得出。如图 4(b) 所示,电子热导率大幅下降,主要源于电阻率显著增加^[25]。晶格热导率通过公式 $\kappa_l = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_e$ 计算得出,由图 4(c) 可见,在低温区,晶格热导率随掺杂浓度增加而降低这归因于 Bi 掺杂引入的点缺陷增强了声子散射。Bi 含量增加提升了立方相的稳定性,减少了动态无序,因此高温区晶格热导率呈现相反的变化趋势。

图 5 为 Z_T 值与平均 Z_T 值图像。由图 5(a) 可知, $x=0.02$ 的样品的 Z_T 值随温度的升高先升后降,在 673 K

图4 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 合金的热性能Fig.4 Thermal transport properties of $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys

时达到最大值 1.13, Bi 掺杂提高了样品在中低温区域的 Z_T 值,并在高温区保持较高的 Z_T 值,最终实现了平均 Z_T 值的提高。平均热电优值 ($Z_{T,\text{avg}}$) 由公式 $Z_{T,\text{avg}} = \frac{1}{T_h - T_c} \int_{T_c}^{T_h} Z_T(T) dT$ 计算,其中 T_h 为热端温度, T_c 为冷端温度。由图 5(b) 可见, $x=0.02$ 样品在 323~773 K 温度范围内的平均 Z_T ($Z_{T,\text{avg}}$) 值约为 0.80, 相对基体提高了 29%, 且与其他文献报道的 GeTe 体系 $Z_{T,\text{avg}}$ 相当^[30-33]。

图5 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 合金的 Z_T 值与平均 Z_T 值Fig.5 Z_T value and average Z_T values of $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ alloys

3 结论

采用真空熔炼与热压烧结法,成功制备出结构致密的 $\text{Ge}_{0.8-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_x\text{Te}$ 合金。该方法用于合成 Bi、Mn、Pb 多元素掺杂的 GeTe 热电材料时,具有成本低、掺杂均匀和结构稳定性高的优点。本工作在 Mn/Pb 共掺杂的基础上继续掺杂 Bi 元素,结果表明,Bi 的进一步引入可以使样品结构由菱面体相转变为立方相,形成更有利于电子输运性能的能带结构。同时, +3 价 Bi^{3+} 对 +2 价 Ge^{2+} 的不等价替代,显著降低了空穴浓度,优化了载流子行为,使塞贝克系数得以显著提升,且由于晶格畸变,显著降低了合金的总热导率。最终,最优组分 $\text{Ge}_{0.78}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.02}\text{Te}$ 合金在中低温的热电优值得到提高,并在 323~773 K 温度范围内获得约 0.80 的平均 Z_T 值,相较于基体材料和其他 GeTe 基材料性能显著提升。

参考文献:

- [1] ZHAO L D, DRAVID V P, KANATZIDIS M G. The panoscopic approach to high performance thermoelectrics [J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(1): 251-268. DOI:10.1039/c3ee43099e.
- [2] ZHAO L D, TAN G J, HAO S Q, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe [J]. Science, 2016, 351(6269): 141-144. DOI:10.1126/science.aad3749.

- [3] AO D W, WU B, LIU W D, et al. Realizing high power factor in p-type BiSbTe flexible thin films *via* carrier engineering[J]. Rare Metals, 2025, 44(2): 1222-1230. DOI:10.1007/s12598-024-02962-9.
- [4] UHER C, YANG J, HU S, et al. Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf)[J]. Physical Review B, 1999, 59(13): 8615-8621. DOI:10.1103/physrevb.59.8615.
- [5] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. Science, 2017, 357(6358): eaak9997. DOI:10.1126/science.aak9997.
- [6] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, et al. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(6): 1701797. DOI:10.1002/aenm.201701797.
- [7] MOSHWAN R, YANG L, ZOU J, et al. Eco-friendly SnTe thermoelectric materials: Progress and future challenges[J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(43): 1703278. DOI:10.1002/adfm.201703278.
- [8] AO D W, LIU W D, CHEN Y X, et al. Texture and Se vacancy optimization induces high thermoelectric performance in Bi_2Se_3 flexible thin films[J]. Rare Metals, 2024, 43(6): 2796-2804. DOI:10.1007/s12598-024-02643-7.
- [9] LIU D R, WANG D Y, HONG T, et al. Lattice plainification advances highly effective SnSe crystalline thermoelectrics[J]. Science, 2023, 380(6647): 841-846. DOI:10.1126/science.adg7196.
- [10] FENG B, LI G Q, PAN Z, et al. Enhanced thermoelectric properties in BiCuSeO ceramics by Pb/Ni dual doping and 3D modulation doping[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2019, 271: 1-7. DOI:10.1016/j.jssc.2018.12.001.
- [11] FU Z, JIANG J L, DONG S T, et al. Effects of Zr substitution on structure and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 21: 640-647. DOI:10.1016/j.jmrt.2022.09.068.
- [12] PARK K, KIM D H, HONG H Y, et al. Influence of Ba^{2+} doping on the thermoelectric properties of BiCuSeO fabricated by spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2019, 45(7): 9604-9610. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.10.190.
- [13] LIU Y, LAN J L, XU W, et al. Enhanced thermoelectric performance of a BiCuSeO system via band gap tuning[J]. Chemical Communications, 2013, 49(73): 8075-8077. DOI:10.1039/c3cc44578j.
- [14] TANG W X, MA W Q, YU P L, et al. Synergistically optimized electron and phonon transport of p-type BiCuSeO oxyselenides via Pb dopant and Te composite[J]. Materials Today Physics, 2022, 28: 100898. DOI:10.1016/j.mtphys.2022.100898.
- [15] XU H H, WAN H, XU R, et al. Enhancing the thermoelectric performance of SnTe-CuSbSe₂ with an ultra-low lattice thermal conductivity[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(8): 4310-4318. DOI:10.1039/d2ta09475d.
- [16] XING T, ZHU C X, SONG Q F, et al. Ultralow lattice thermal conductivity and superhigh thermoelectric figure-of-merit in (Mg, Bi) Co-doped GeTe[J]. Advanced Materials, 2021, 33(17): 2008773. DOI:10.1002/adma.202008773.
- [17] WU G J, GUO Z, WANG R Y, et al. Structural modulation and resonant level enable high thermoelectric performance of GeTe in the mid-to-low temperature range [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(38): 20497-20505. DOI: 10.1039/d3ta04230h.
- [18] DONG J F, SUN F H, TANG H C, et al. Medium-temperature thermoelectric GeTe: Vacancy suppression and band structure engineering leading to high performance [J]. Energy & Environmental Science, 2019, 12(4): 1396-1403. DOI: 10.1039/c9ee00317g.
- [19] BASU R, SINGH A. A comprehensive review of entropy engineered GeTe: An antidote to phase transformation[J]. Energy Advances, 2024, 3(4): 689-711. DOI:10.1039/d4ya00057a.
- [20] XIA J C, HUANG Y, XU X, et al. Fine electron and phonon transports manipulation by Mn compensation for high thermoelectric performance of Sb_2Te_3 (SnTe) n materials [J]. Materials Today Physics, 2023, 33: 101055. DOI: 10.1016/j.mtphys.2023.101055.
- [21] AHMAD A, ZHU B, WANG Z B, et al. Largely enhanced thermoelectric performance in p-type Bi_2Te_3 -based materials through entropy engineering[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(2): 695-703. DOI:10.1039/d3ee03720g.
- [22] CHATTOPADHYAY T, BOUCHERLE J X, VONSCHNERING H G. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1987, 20(10): 1431. DOI:10.1088/0022-3719/20/10/012.
- [23] CHEN S, BAI H, WU H, et al. The role of Ge vacancies and Sb doping in GeTe: A Comparative Study of Thermoelectric

- Transport Properties in $\text{Sb}_x\text{Ge}_{1-1.5x}\text{Te}$ and $\text{Sb}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ Compounds[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 24: 100682. DOI:10.1016/j.mtphys.2022.100682.
- [24] WU D, ZHAO L D, HAO S Q, et al. Origin of the high performance in GeTe-based thermoelectric materials upon Bi_2Te_3 doping [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(32): 11412-11419. DOI:10.1021/ja504896a.
- [25] ZHANG J X, WANG Q D, SUN B, et al. Optimizing thermoelectric performance through Sb doping in $\text{Ge}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Pb}_{0.1}\text{Te}$ alloys [J]. *Rare Metals*, 2025, 44(9): 6585-6593. DOI:10.1007/s12598-025-03371-2.
- [26] PERUMAL S, ROYCHOWDHURY S, BISWAS K. Reduction of thermal conductivity through nanostructuring enhances the thermoelectric figure of merit in $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(1): 125-132. DOI:10.1039/c5qi00230c.
- [27] GUO Z, ZHANG Q, WANG H X, et al. Bi-Zn codoping in GeTe synergistically enhances band convergence and phonon scattering for high thermoelectric performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(41): 21642-21648. DOI:10.1039/d0ta08700a.
- [28] ZHANG Q, SUN T, CAO F, et al. Tuning the shape and thermoelectric property of PbTe nanocrystals by bismuth doping[J]. *Nanoscale*, 2010, 2(7): 1256-1259. DOI:10.1039/c0nr00115e.
- [29] SUSKI T, ORTALLI I, SZCZERBAKOW A. Anomalous resistivity in the ferroelectric phase transition of $\text{Pb}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Te}$ [J]. *Lettere Al Nuovo Cimento (1971—1985)*, 1984, 39(6): 81-85. DOI:10.1007/BF02787243.
- [30] PERUMAL S, ROYCHOWDHURY S, NEGI D S, et al. High thermoelectric performance and enhanced mechanical stability of p-type $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(20): 7171-7178. DOI:10.1021/acs.chemmater.5b03434.
- [31] XU X, XIE L, LOU Q, et al. Boosting the thermoelectric performance of pseudo-layered $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_n$ via vacancy engineering [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(12): 1801514. DOI:10.1002/advs.201801514.
- [32] PERUMAL S, BELLARE P, SHENOY U S, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric performance in Sb and Bi codoped GeTe: Complementary effect of band convergence and nanostructuring [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(24): 10426-10435. DOI:10.1021/acs.chemmater.7b04023.
- [33] ZHANG X Y, LI J, WANG X, et al. Vacancy manipulation for thermoelectric enhancements in GeTe alloys [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(46): 15883-15888. DOI:10.1021/jacs.8b09375.

