

# Bi-Mg-W共掺杂实现GeTe基热电材料超低晶格热导率

南嘉俊<sup>1</sup>, 李松<sup>1</sup>, 彭善保<sup>1</sup>, 詹敏言<sup>2</sup>, 张玉晶<sup>1</sup>, 唐国栋<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>南京理工大学材料科学与工程学院, 江苏 南京

<sup>2</sup>三峡大学湖北科创学院(三峡), 湖北 宜昌

收稿日期: 2026年2月28日; 录用日期: 2026年3月24日; 发布日期: 2026年4月7日

## 摘要

GeTe因其顶尖的热电性能、环境友好特性而备受广泛关注。本研究证实, 通过在GeTe样品中共掺杂Bi、Mg、W, 可以显著提升热电性能。Bi、W元素作为电子供体, 可以大大优化过量的载流子浓度, 将载流子浓度调整至最佳范围。同时, Bi、Mg元素可以引起能带收敛从而优化GeTe电子能带结构, 使得塞贝克系数显著提升。Bi、Mg、W与Ge的大小差异较大, 引发了强烈的应变涨落, 以及掺杂引入的大量点缺陷增强了声子散射, 最终最优样品 $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$ 在673 K实现了 $0.356 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的超低晶格热导率。通过电声性能的协同调控,  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$ 在823 K获得了高达2.11的峰值ZT, 400~823 K的平均ZT达到1.5。

## 关键词

热电材料, 碲化锗, 晶格热导率, 功率因子, 热电优值

# Bi-Mg-W Co-Doping Enables Ultralow Lattice Thermal Conductivity in GeTe-Based Thermoelectric Materials

Jiajun Nan<sup>1</sup>, Song Li<sup>1</sup>, Pubao Peng<sup>1</sup>, Minyan Zhan<sup>2</sup>, Yujing Zhang<sup>1</sup>, Guodong Tang<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing Jiangsu

<sup>2</sup>School of Hubei Innos (Three Gorges), China Three Gorges University, Yichang Hubei

Received: February 28, 2026; accepted: March 24, 2026; published: April 7, 2026

\*通讯作者。

文章引用: 南嘉俊, 李松, 彭善保, 张玉晶, 唐国栋. Bi-Mg-W 共掺杂实现 GeTe 基热电材料超低晶格热导率[J]. 材料科学, 2026, 16(4): 50-61. DOI: 10.12677/ms.2026.164072

## Abstract

GeTe has garnered extensive attention owing to its state-of-the-art thermoelectric performance, and environmental benignity. In this study, it is demonstrated that the thermoelectric properties of GeTe can be significantly enhanced through the co-doping of Bi, Mg, and W elements. As electron donors, Bi and W elements can effectively optimize the excessive carrier concentration, adjusting it to the optimal range. Meanwhile, Bi and Mg elements are capable of inducing band convergence to refine the electronic band structure of GeTe, resulting in a remarkable improvement in the Seebeck coefficient. The substantial differences in atomic sizes between Bi/Mg/W and Ge give rise to intense strain fluctuations, and the numerous point defects introduced by doping further strengthen phonon scattering. Ultimately, the optimal sample  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  achieves an ultralow lattice thermal conductivity of  $0.356 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  at 673 K. Through the synergistic regulation of electronic and phonon transport properties,  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  attains a peak thermoelectric figure of merit ( $ZT$ ) of up to 2.11 at 823 K, with an average  $ZT$  of 1.5 in the temperature range of 400~823 K.

## Keywords

Thermoelectric Materials, GeTe, Lattice Thermal Conductivity, Power Factor, Figure of Merit

Copyright © 2026 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

GeTe 作为 IV-VI 族化合物半导体的典型代表, 凭借其独特的晶体结构相变特性、优异的中温域 (500~800 K) 电输运潜能及良好的高温稳定性, 已成为热电转换领域的研究热点之一。室温下, GeTe 呈菱方结构, 隶属于  $R3m$  空间群; 当温度攀升至 700 K 左右时, 会发生铁电体相变, 由菱方结构(R-GeTe)向立方结构(C-GeTe)转变。由于 Ge 空位形成能较低, 本征 GeTe 存在大量 Ge 空位缺陷(本征浓度可达 2.5%), 使得其载流子浓度高达  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 。过高的载流子浓度导致塞贝克系数偏低, 严重限制功率因子( $PF$ )的提升。因此, 载流子浓度的精准调控是 GeTe 基材料性能优化的首要任务。

为了优化载流子浓度, 研究者们进行了大量尝试。通过异价掺杂(如 Bi、Sb)可提供电子以补偿本征空穴浓度; 通过等价掺杂(如 Pb [1])或掺杂 I [2]、Sc [3]等元素则可提高 Ge 空位形成能, 从而有效降低空穴浓度。此外, 通过引入 Mg [4]、Ca [5]、Mn [6]、Al [7]、Sn [8]、Cd [9]、Y [10]等元素对 GeTe 进行能带工程, 能够提升塞贝克系数或优化载流子迁移率。

另一方面, 当掺杂原子与基体原子半径差与质量差较大时, 将在基体内引发强烈的原子应变扰动这种扰动能够细化铁电畴, 从而诱导出超细铁电畴结构[11]。例如, 掺杂 Bi 和 Ca 会引发强烈的原子应变扰动, 从而实现  $0.48 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  的超低晶格热导率[12]。此外, 引入多种异质元素也会在基体中产生大量缺陷和晶格应变, 这将引入较大的应力场与质量涨落, 降低声子弛豫时间, 从而显著降低晶格热导率。基于上述原因, 本研究采用 Bi、Mg、W 元素共掺杂的方式, 优化 GeTe 的热电性能。

本文通过固相熔融法结合放电等离子体烧结法成功制备了一系列掺杂 Bi、Mg、W 元素的 GeTe 样品。Bi、W 元素作为电子供体, 可以大大优化过量的载流子浓度, 将载流子浓度调整至最佳范围。同时, Bi、Mg 元素可以引起能带收敛从而优化 GeTe 电子能带结构, 使得塞贝克系数显著提升。Bi、Mg、W 与 Ge 的大小差异较大, 引发了强烈的应变涨落, 以及掺杂引入的大量点缺陷增强了声子散射, 最终最优样

品  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  在 673 K 实现了  $0.356 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  的超低晶格热导率。通过电声性能的协同调控,  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  在 823 K 获得了高达 2.11 的峰值  $ZT$ , 400~823 K 的平均  $ZT$  达到 1.5。

## 2. 实验部分

### 2.1. 药品与仪器设备

本研究实验过程中所使用的相关原材料、药品纯度及生产厂家信息如表 1 所示。

**Table 1.** Main chemicals

**表 1.** 主要药品

化学药品名称	化学式	纯度	生产厂家
锗粒	Ge	99.999%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碲粒	Te	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
铋粒	Bi	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
镁条	Mg	99%	南京理工大学药晶库
钨粉	W	99.99%	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

实验过程中所使用的相关实验设备、型号及用途如表 2 所示。

**Table 2.** Experimental equipment

**表 2.** 实验设备

设备名称	设备型号	设备用途
电子天平	FA1004	精确称量药品
真空抽气泵	EdwardsRV	将石英管抽真空
高温箱式炉	KSL-1200X	对样品进行高温熔炼及保温
放电等离子烧结炉	SPS-211Lx	将粉末样品烧结成块体
金刚石线切割机	STX-202A	将样品切割成所需尺寸
密度天平	ME204E	测量样品密度
塞贝克系数/电阻测量系统	ZEM-3	测量样品电性能
激光导热系数仪	LFA-457	测量样品热输运性能
霍尔效应测量仪	HMS-3000	测量样品载流子浓度
霍尔测量系统	HMS8400	测量样品变温霍尔系数
X 射线衍射仪	Bruker-AXS D8 Advance	表征样品物相
扫描电子显微镜	FEI Quanta 250F	样品微观形貌表征

### 2.2. 制备方法

Bi、Mg 和 W 掺杂的 GeTe 样品  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, y = 0, 0.01, 0.02, 0.04, 0.04, z = 0, 0.001, 0.003, 0.005, 0.01$ ) 主要通过固相熔融法结合放电等离子体烧结法制备。首先, 先用电子天平根据每个样品的化学计量比精确称量各原料 Ge 粒(99.999%)、Bi 粒(99.99%)、Te 粒(99.99%)、Mg 条(99%)、W 粉(99.99%), 然后放入石英管中进行真空封管。将检查完气密性之后的石英管放入箱式高温炉中进行加热, 程序设置为在 10 小时内缓慢升温至 1273 K, 并在 1273 K 保温 10 小时使其充分反应, 随后将其迅速放入冰水中淬火。将淬火后的样品重新封管后继续放入箱式高温炉中退火 72 小时。退火条件为

以每小时 100 K 的升温速度缓慢升温至 873 K, 然后在此温度保温 72 小时后随炉自然冷却至室温, 即可得到所制备样品的铸锭。最后, 将所得到的铸锭去除表面杂质和氧化层之后手工研磨成粉末, 放入内径为 12.7 mm 的石墨模具中进行预压。预压后的模具垂直放入 SPS 烧结设备(CHPD 10, FCT System GmbH)中防止烧结过程中样品挤出。烧结程序设置为从室温以每分钟 100 K 的升温速率升温到 823 K, 轴向压力为 50 MPa, 在此温度压力下保温 5 分钟。烧结完成后随循环水冷却至室温, 退模后即可得到高致密度的 GeTe 圆柱体铸锭。将烧结后的 GeTe 圆柱块体用金刚石线切割机按照各项性能测试所需要的尺寸切割, 然后进行各项性能测试。

### 2.3. 热电性能测试

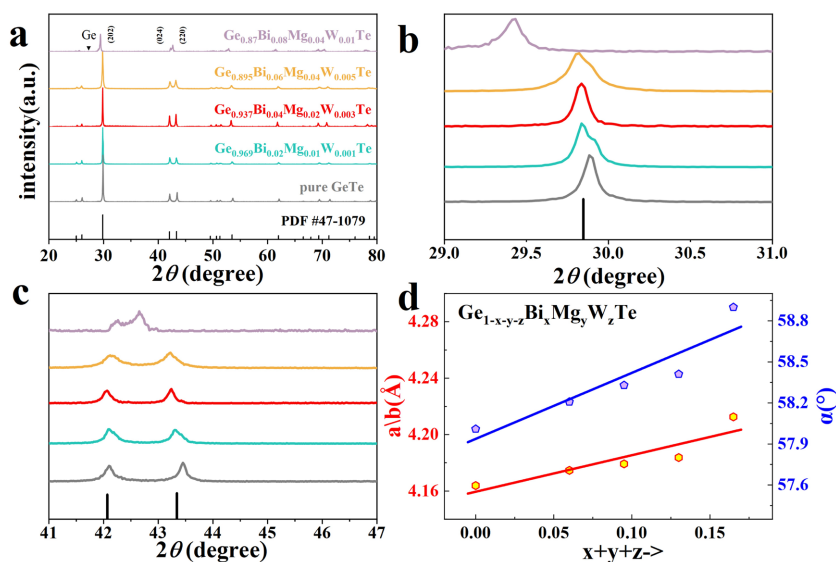
在 ZEM-3 系统(日本 Ulvac-Riko)上, 在低压氦气氛下, 用稳态直流电法表征电导率( $\sigma$ )和塞贝克系数( $S$ )。热扩散率( $D$ )在 LFA-457 (Netzsch, 德国)中用激光闪光法获得。比热容( $C_p$ )用 Dulong-Petit 极限估计。密度( $\rho$ )是根据样品的质量和物理尺寸得出的(表 S2, 支持信息)。总热导率( $\kappa_T$ )通过关系式  $\kappa_T = DC_p\rho$  来确定。温度相关的霍尔系数( $R_H$ )用范德堡法用霍尔测量系统(HMS8400, Lake Shore Cryotronics)测量。载流子浓度( $n_H$ )和载流子迁移率( $\mu_H$ )分别以  $n_H = 1/eR_H$  和  $\mu_H = R_H/\rho$  计算。

### 2.4. 表征

粉末 X 射线衍射(XRD)分析仪器为布鲁克 D8 Advance 衍射仪, 扫描步长为  $0.02^\circ$ 。结构和成分分析使用 FEI Quanta 250 FEG 扫描电子显微镜(SEM)检查样品的表面形态, EDS 采用集成 Aztec Extreme 能量色散光谱仪。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 物象分析



**Figure 1.** (a) Room-temperature powder X-ray diffraction (XRD) patterns of  $Ge_{1-x-y-z}Bi_xMg_yW_zTe$  samples; (b) Magnified view of the (202) diffraction peak in the  $29^\circ\sim 31^\circ$  range for  $Ge_{1-x-y-z}Bi_xMg_yW_zTe$  samples; (c) Magnified view of the (024) and (220) diffraction peaks in the  $41^\circ\sim 47^\circ$  range for  $Ge_{1-x-y-z}Bi_xMg_yW_zTe$  samples; (d) Variations of lattice parameters and interaxial angles with doping concentration obtained via Rietveld refinement of XRD data

**图 1.** (a)  $Ge_{1-x-y-z}Bi_xMg_yW_zTe$  样品的室温粉末 X 射线衍射图谱; (b)  $Ge_{1-x-y-z}Bi_xMg_yW_zTe$  样品  $29^\circ\sim 31^\circ$  范围内(202)衍射峰的放大图; (c)  $Ge_{1-x-y-z}Bi_xMg_yW_zTe$  样品  $41^\circ\sim 47^\circ$  范围内(024)与(220)衍射峰的放大图; (d) 通过 XRD 数据精修获得的晶格参数和轴间角随掺杂浓度的变化

图 1(a)展示了  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的室温 X 射线衍射(XRD)图谱。共掺杂 GeTe 样品的衍射图谱与菱方结构(PDF #47-1079,  $R3m$  空间群)高度吻合。图 1(b)展示了  $29^\circ\sim 31^\circ$   $2\theta$  范围内(202)衍射图谱的放大视图。随着掺杂水平的增加,衍射峰位置向较低角度偏移,表明与纯 GeTe 相比,晶格发生膨胀。图 1(c)展示两个峰( $41^\circ\sim 47^\circ$ )之间的距离有进一步缩小,这可以归因于晶体对称性的增加,说明通过 Bi-Mg-W 掺杂可以通过增加晶体结构对称性来抑制 GeTe 的相变。表 3 展示了通过 X 射线衍射(XRD)Rietveld 精修提取的晶格参数。随着掺杂浓度的增加,晶格参数  $a$  不断增加,这可归因于 Bi 原子( $0.154 \text{ \AA}$ )、Mg 原子( $0.16 \text{ \AA}$ )作为主要掺杂剂,因其尺寸远大于 Ge 原子( $0.125 \text{ \AA}$ )而产生强烈的晶格扩张效应。有文献表明,相比 Ge-Te 键, W-Te 键离子性更强,键长更短,因而微量 W 原子在掺杂点附近产生局部收缩[13],但因其浓度较低,这些孤立的收缩点被淹没在由 Bi、Mg 主导的连续扩张的背景中。此外,轴间角  $\alpha$  也不断提高,说明了晶体结构对称性的增加,这与 XRD 的结果一致。

样品  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  的扫描电子显微镜(SEM)及其元素图谱如图 2 所示。元素分析图谱显示了 Bi、W 的均匀分布,并存在 Ge 与 Mg 的富集区域。可能是由于在  $600^\circ\text{C}$  退火过程中,Te 因高温挥发而缺失,同时未能充分扩散的 Mg 和 Ge 原子发生协同偏聚,形成了富集区。Ge-Mg 富集区与 GeTe 基体之间存在明显的成分差异与晶格失配,形成异质界面,使载流子平均自由程因界面势垒的阻碍而缩短。大量 Mg 原子的聚集也会引发局部晶格扩张与应力场畸变,这将会对载流子产生额外的散射作用。同时,而 Ge-Mg 富集区与基体间的成分差异及晶格畸变形成了显著的质量场与弹性应变场涨落,可作为介观尺度散射中心高效散射中低频声子。

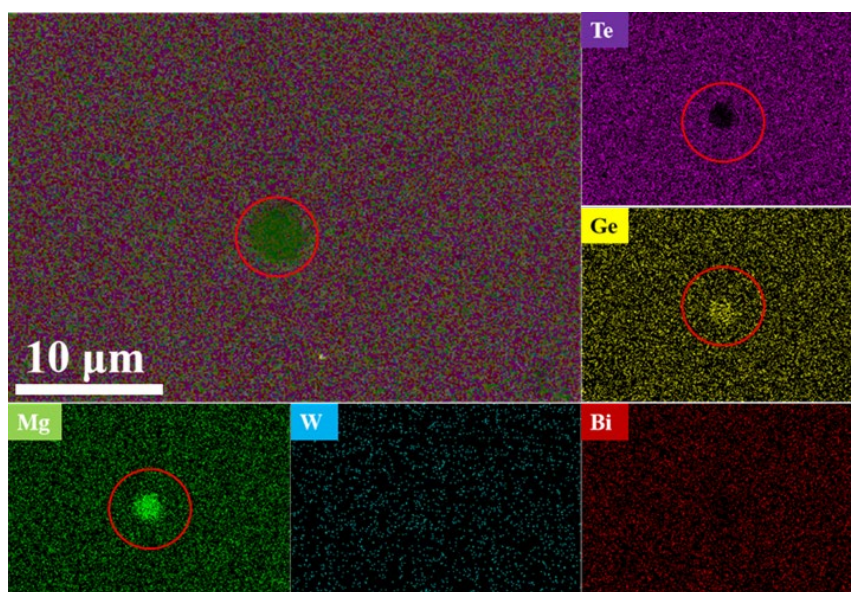


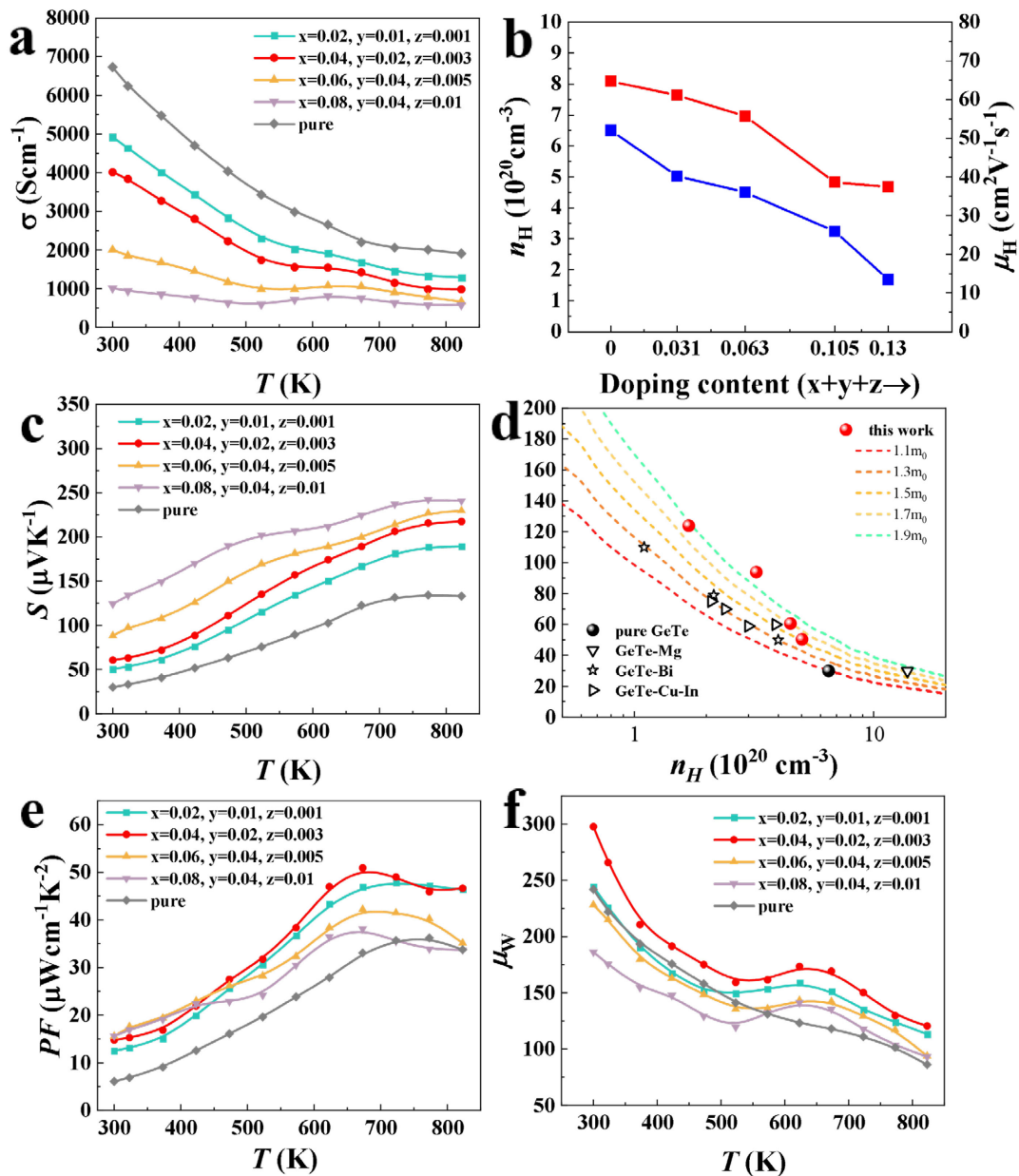
Figure 2. (a) Scanning electron microscopy (SEM) images and corresponding elemental mapping of the  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  sample

图 2.  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  样品的扫描电子显微镜(SEM)及其元素图谱

### 3.2. 电输运性能

图 3(a)展示了  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的电导率( $\sigma$ )随温度的变化关系。样品的电导率随温度增加,电导率持续降低,这是典型的简并半导体行为。与原始 GeTe 相比,  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  的电导率在整个温度范围内均有所降低,且随着掺杂浓度的增加,其电导率持续下降。具体而言,  $300 \text{ K}$  时,电导率从纯 GeTe 的  $6729 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  降至  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  的  $4013 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,并进一步降至  $\text{Ge}_{0.87}\text{Bi}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.01}\text{Te}$

的  $1012 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。为探究  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的电输运行为，我们进行了霍尔效应测试。载流子浓度 ( $n_{\text{H}}$ )与载流子迁移率( $\mu_{\text{H}}$ )如图 3(b)所示。霍尔测量结果表明，载流子浓度随掺杂浓度的增加而降低，这是因为 Bi、W 元素作为电子供体降低了 GeTe 中的空穴浓度[14]。Bi、Mg 和 W 掺杂样品的载流子迁移率下降的原因在于，随着掺杂浓度的增加所引入的大量杂质元素作为点缺陷大量散射载流子。



**Figure 3.** Electronic transport properties of  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples. (a) Electrical conductivity ( $\sigma$ ), (b) Carrier concentration ( $n_{\text{H}}$ ) and mobility ( $\mu_{\text{H}}$ ) at 300 K as functions of doping concentration, (c) Seebeck coefficient ( $S$ ), (d) Pisarenko relationship between carrier concentration and Seebeck coefficient at 300 K, (e) Power factor ( $PF$ ), (f) Weighted mobility  $\mu_{\text{W}}$  and migration rate ( $\mu_{\text{H}}$ ) at 300 K as functions of doping concentration, (c)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples Seebeck coefficient ( $S$ ) vs temperature change curve; (d)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples Seebeck coefficient ( $S$ ) vs carrier concentration ( $n_{\text{H}}$ ) at 300 K under the Pisarenko relationship; (e)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples power factor ( $PF$ ) vs temperature change curve; (f)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples weighted mobility ( $\mu_{\text{W}}$ ) vs temperature change curve

图 3(c)显示了  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的塞贝克系数( $S$ )随温度的变化关系。塞贝克系数为正值证实了该系列样品属于  $p$  型半导体。塞贝克系数随掺杂浓度的增加而上升,其中  $\text{Ge}_{0.87}\text{Bi}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.01}\text{Te}$  在所有样品中表现出最大的塞贝克系数。室温下塞贝克系数从原始  $\text{GeTe}$  的  $30 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  提升至  $\text{Ge}_{0.87}\text{Bi}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.01}\text{Te}$  的  $124.1 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 在 823 K 时,塞贝克系数从纯  $\text{GeTe}$  的  $133.06 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  显著增至  $\text{Ge}_{0.87}\text{Bi}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.01}\text{Te}$  的  $240.8 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。通过建立室温载流子浓度与塞贝克系数之间的 Pisarenko 关系,可深入理解能带结构变化。图 3(d)中虚线为基于单抛物带(SPB)模型计算的皮萨伦科曲线,图中同时列入了文献报道的  $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$  [15]、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$  [4] [16]、 $\text{Ge}_{1.04-x-y}\text{Cu}_x\text{In}_y\text{Te}$  [17]的数据以供对比。可以看出,原始  $\text{GeTe}$  的实验数据与有效质量  $1.1 m_e$  的理论曲线吻合良好,而  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的塞贝克系数位于理论线上方。这种偏离说明有效质量显著增强,表明了 Bi、Mg、W 掺杂对  $\text{GeTe}$  能带结构起到了修饰作用。有文献表明 Bi 元素的引入可以使  $\text{GeTe}$  轻重价带间能量差减小,产生能带收敛效应,提高能带有效质量[15] [18]。此外,也有报道表明用 Mg 替代 Ge 可降低 L 带能量,从而减小 L 带与其他能带间的能量差[4]。如图 3(e)为  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的功率因子( $PF$ )随温度的变化曲线图。功率因子可以直观反映材料电输运性能的优劣。最优性能样品  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  在 300 K 时功率因子达到  $14.78 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,相比纯  $\text{GeTe}$  的  $6.06 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  提升显著。此外,在 673 K 样品  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  的功率因子更是达到  $50.93 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ,更高的室温与峰值功率因子预示着更高的平均  $ZT$ 。图 3(f)展示了  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的加权迁移率( $\mu_w$ )随温度变化曲线。可以看出,最优性能样品  $\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$  的加权迁移率远超未掺杂样品,表明其优异的电输运性能。

### 3.3. 热输运性能

图 4 展示了  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  的总热导率( $\kappa_T$ )随温度的变化关系。热导率  $\kappa_T$  由  $\kappa_T = D\rho C_p$  计算获得。其中,热扩散系数  $D$  采用激光闪光法,通过激光导热系数仪(LFA-457)完成测试;样品实际密度  $\rho$  借助密度天平进行多次平行测量,取测试结果的平均值作为最终数值,具体数据详见表 4;比热容  $C_p$  则基于杜隆-珀蒂定律计算得出。此外,本研究通过放电等离子体烧结(SPS)工艺处理,使  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的致密度均提升至 95%以上,保障了热电性能测试的准确性。

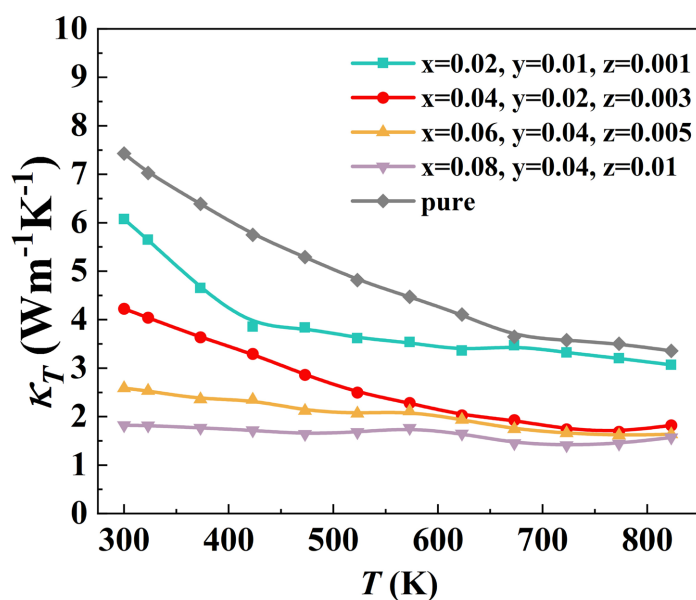


Figure 4. ( $\kappa_T$ ) for  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples  
图 4.  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的总热导率( $\kappa_T$ )随温度的变化曲线

如图 4 所示,所有样品的总热导率均随着温度的升高总体呈现一个降低的趋势,这是因为温度越高,晶格振动越剧烈,声子散射越强。与原始 GeTe 相比,随着掺杂浓度的增加,Ge<sub>1-x-y-z</sub>Bi<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>W<sub>z</sub>Te 样品在整个温度范围内的  $\kappa_T$  显著降低,说明 Bi-Mg-W 共掺杂是降低 GeTe 热导率的有效手段。值得注意的是,在 300 K 时, $\kappa_T$  从原始 GeTe 的 7.43 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> 下降至 Ge<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.08</sub>Mg<sub>0.04</sub>W<sub>0.01</sub>Te 的 1.82 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,显著降低了 76%。

图 5(a)展示了 Ge<sub>1-x-y-z</sub>Bi<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>W<sub>z</sub>Te 样品的洛伦兹数(L)随温度的变化曲线。洛伦兹数(L)基于声学声子散射的单抛物带模型估算得出,其计算公式如下:

$$L = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left( \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \left[ \frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} \right]^2 \right) \quad (1)$$

其中, $\eta$  为约化费米能。 $\eta$  的计算可由以下关系计算得出:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left( \frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right) \quad (2)$$

其中, $F_n(\eta)$  是  $n$  阶费米积分,计算公式如下所示:

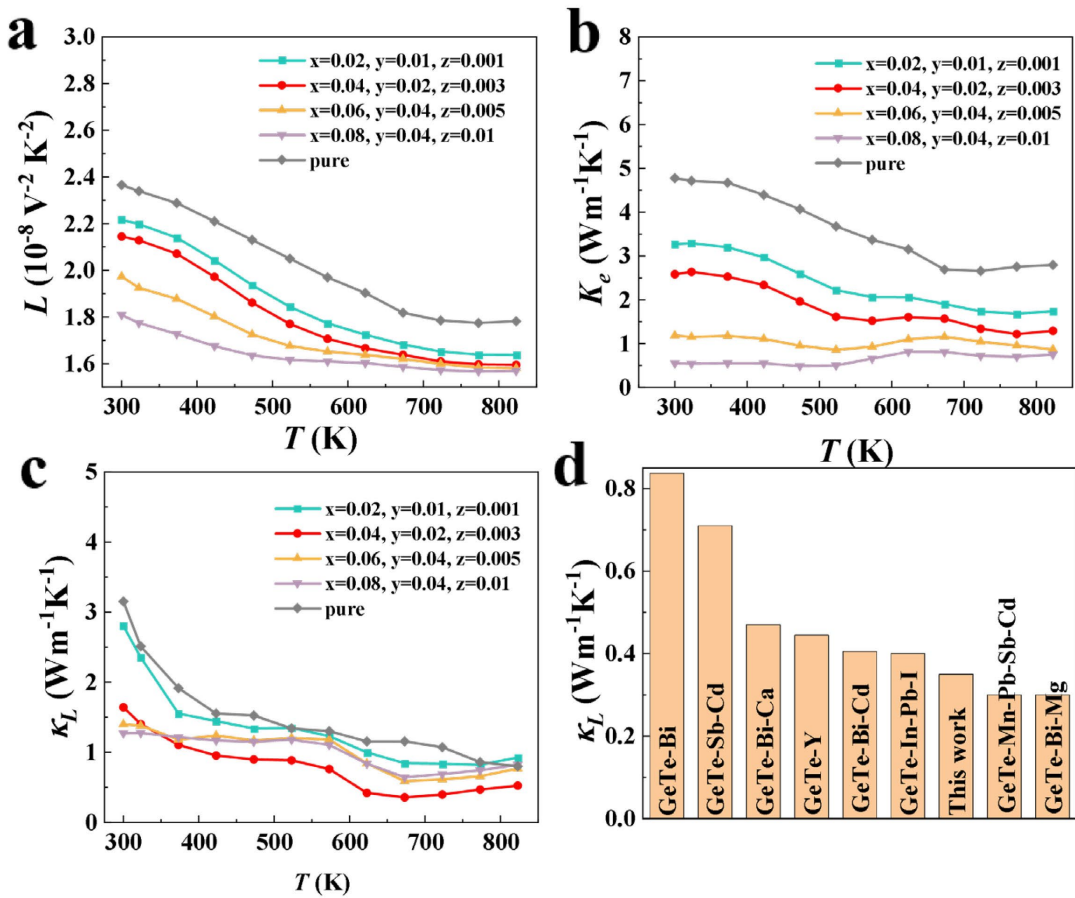
$$F_n(\eta) = \int_0^\infty \frac{\chi^n}{1+e^{\chi-\eta}} d\chi \quad (3)$$

其中, $e$  为电子电荷, $k_B$  为玻尔兹曼常数, $h$  为普朗克常数, $r$  为散射系数。图 5(b)展示了根据维德曼-弗兰兹定律( $\kappa_c = L\sigma T$ )计算的电子热导率( $\kappa_c$ )。由洛伦兹常数的拟合计算公式可以看出,样品的塞贝克系数越高,相应的洛伦兹常数也越小,因此洛伦兹数随掺杂水平提升而降低。300 K 时,纯 GeTe 的电子热导率为 4.75 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,Ge<sub>0.87</sub>Bi<sub>0.08</sub>Mg<sub>0.04</sub>W<sub>0.01</sub>Te 样品电子热导率为 0.54 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>,大幅降低了 89%。与此同时,随着掺杂浓度的增加,Bi、Mg、W 共掺杂样品的电子热导率也随之降低。这是由于异价元素 Bi、W 的掺杂提供了大量的额外电子补偿了本征 Ge 空位浓度,从而有效降低了共掺杂样品的载流子浓度,进一步导致电导率的减小,故其电子热导率也随之降低。

由公式  $\kappa_c = L\sigma T$  可知,电子热导率与电导率正相关,优化电性能的同时降低电子热导率难度较大;而晶格热导率( $\kappa_L$ )为相对独立的调控参数,因此抑制晶格热导率是优化热电性能的关键手段。晶格热导率( $\kappa_L$ )通过  $\kappa_T$  减去  $\kappa_c$  获得,如图 5(c)所示。在测试温域内,所有 Ge<sub>1-x-y-z</sub>Bi<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>W<sub>z</sub>Te 样品的晶格热导率均低于纯 GeTe。Bi-Mg-W 掺杂引入了大量的点缺陷,强烈散射高频声子。此外,外来原子 Bi、Mg、W 和基体原子之间大尺寸和质量差,由此产生的声子弛豫时间缩短使得晶格热导率急剧降低。最终,晶格热导率在 Ge<sub>0.937</sub>Bi<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.02</sub>W<sub>0.003</sub>Te 中达到最小值 0.35 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>。本研究与文献报道值的最低晶格热导率( $\kappa_L$ )对比如图 5(d)所示,表明在一众 GeTe 体系中,样品 Ge<sub>0.937</sub>Bi<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.02</sub>W<sub>0.003</sub>Te 实现的晶格热导率都极具竞争力。

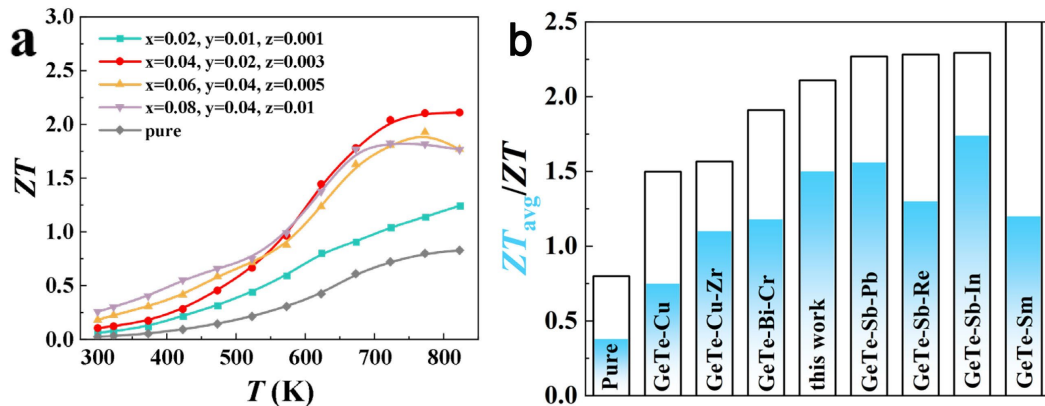
### 3.4. 热电优值

如图 6(a)为 Ge<sub>1-x-y-z</sub>Bi<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>W<sub>z</sub>Te 样品的热电优值(ZT)随温度的变化曲线图。如图所示,Ge<sub>1-x-y-z</sub>Bi<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>W<sub>z</sub>Te 样品的 ZT 值大幅提升,尤其是样品 Ge<sub>0.937</sub>Bi<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.02</sub>W<sub>0.003</sub>Te 在 823 K 达到了 2.11 的峰值 ZT,相比纯 GeTe ( $ZT = 0.8$ )提升约 163%,表明 Bi-Mg-W 元素共掺杂对 GeTe 基材料热电性能提升的卓越成效。图 6(b)展示了 Ge<sub>0.937</sub>Bi<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.02</sub>W<sub>0.003</sub>Te 样品的峰值 ZT、平均 ZT 与其它体系的对比,可以看出在 GeTe 材料中,Ge<sub>0.937</sub>Bi<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.02</sub>W<sub>0.003</sub>Te 样品的性能名列前茅[19]-[26]。



**Figure 5.** Thermal transport properties for  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Cd}_y\text{Y}_z\text{Te}_{1-x}\text{I}_x$  samples. (a) the Lorenz number ( $L$ ), (b) Electronic thermal conductivity ( $\kappa_e$ ) (c) lattice thermal conductivity ( $\kappa_L$ ), (d) comparison of  $\kappa_L$  between this work and reported values in the literature

**图 5.**  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的洛伦兹因子( $L$ )随温度变化的曲线图; (b)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的电子热导率 ( $\kappa_e$ ) (c)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的晶格热导率( $\kappa_L$ )随温度的变化曲线; (d)  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的最低晶格热导率与文献对比



**Figure 6.** (a) Temperature-dependent thermoelectric figure of merit ( $ZT$ ). (b) Comparison of the peak  $ZT$  and the average  $ZT$  (400~823 K) values between this work and other representative studies reported in the literature

**图 6.** (a) 热电优值( $ZT$ )的温度依赖曲线; (b) 本研究与文献报道的其他代表性研究之间, 峰值  $ZT$  与平均  $ZT$  (400~823 K) 的数值对比

## 4. 结论

本文通过固相熔融法结合放电等离子体烧结工艺, 成功制备了 Bi、Mg、W 共掺杂 GeTe 基热电块体材料, 通过异价掺杂元素 Bi 与 W 元素取代 Ge 原子位点能够有效引入大量额外自由电子, 这些电子能够高效补偿本征 GeTe 材料中因 Ge 空位缺陷导致的载流子浓度过高问题, 将载流子浓度调控至利于热电性能提升的最优区间。此外, Bi 元素的引入可以显著缩小 GeTe 材料轻重价带之间的能量差, 产生能带收敛效应, 同时, Mg 掺杂也降低了 L 带能量, 从而减小 L 带与其他能带间的能量差。这两者都提高了 GeTe 的能带有效质量, 使得样品的塞贝克系数显著提升, 进而大幅提高了功率因子。Bi、Mg 和 W 原子的引入打破了 GeTe 晶格完整性, 形成了大量点缺陷, 这些点缺陷可作为高效的声子散射中心, 对高温段的高频声子产生强烈的散射作用。此外, 掺杂元素 Bi、Mg 和 W 与 GeTe 材料主元素的原子质量以及原子半径存在显著差异, 这会导致较大的质量和应变场涨落, 使声子散射显著增强, 从而大幅度降低晶格热导率。得益于上述电输运性能提升与热输运性能抑制的协同优化效应, Bi、Mg、W 共掺杂 GeTe 基样品展现出极为优异的综合热电性能。测试结果表明, 该系列样品在 823 K 获得了高达 2.11 的峰值  $ZT$ , 相比纯 GeTe ( $ZT=0.8$ ) 大幅度提升了 163%, 并在 400~823 K 的宽温度范围内实现了 1.5 的高平均  $ZT$  值。高峰值  $ZT$  和高平均  $ZT$  值的同时实现对促进 GeTe 热电器件的实际应用起到了积极作用。

**Table 3.** Lattice parameters and unit cell volumes of  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples obtained via XRD rietveld refinement  
**表 3.** XRD 精修得到的  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的晶格参数和晶胞体积

成分	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	体积(Å <sup>3</sup> )
GeTe	4.1638	4.1638	10.6732	58.01	160.253
$\text{Ge}_{0.969}\text{Bi}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{W}_{0.001}\text{Te}$	4.1746	4.1746	10.6518	58.20	160.768
$\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$	4.1791	4.1791	10.6396	58.33	160.953
$\text{Ge}_{0.895}\text{Bi}_{0.06}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.005}\text{Te}$	4.1837	4.1837	10.6254	58.41	161.067
$\text{Ge}_{0.87}\text{Bi}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.01}\text{Te}$	4.2126	4.2126	10.5777	58.90	162.564

**Table 4.** Theoretical density, actual density, and relative density of  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  samples  
**表 4.**  $\text{Ge}_{1-x-y-z}\text{Bi}_x\text{Mg}_y\text{W}_z\text{Te}$  样品的理论密度, 实际密度和致密度

成分	理论密度( $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> )	实际密度( $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> )	致密度(%)
GeTe	6.229	6.095	97.85
$\text{Ge}_{0.969}\text{Bi}_{0.02}\text{Mg}_{0.01}\text{W}_{0.001}\text{Te}$	6.203	6.02	97.05
$\text{Ge}_{0.937}\text{Bi}_{0.04}\text{Mg}_{0.02}\text{W}_{0.003}\text{Te}$	6.198	6.074	98.00
$\text{Ge}_{0.895}\text{Bi}_{0.06}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.005}\text{Te}$	6.192	6.05	97.71
$\text{Ge}_{0.87}\text{Bi}_{0.08}\text{Mg}_{0.04}\text{W}_{0.01}\text{Te}$	6.135	6.039	98.43

## 参考文献

- [1] Gelbstein, Y., Davidow, J., Girard, S.N., Chung, D.Y. and Kanatzidis, M. (2013) Controlling Metallurgical Phase Separation Reactions of the  $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$  Alloy for High Thermoelectric Performance. *Advanced Energy Materials*, **3**, 815-820. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200970>
- [2] Back, S.Y., Yun, J.H., Cho, H., et al. (2021) High Thermoelectric Performance by Chemical Potential Tuning and Lattice Anharmonicity in  $\text{GeTe}_{1-x}\text{I}_x$  Compounds. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **8**, 1205-1214. <https://doi.org/10.1039/d0qi01281e>
- [3] Liu, Z., Gao, W., Zhang, W., et al. (2020) High Power Factor and Enhanced Thermoelectric Performance in Sc and Bi

- Co-Doped GeTe: Insights into the Hidden Role of Rhombohedral Distortion Degree. *Advanced Energy Materials*, **10**, Article 2002588. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002588>
- [4] Xing, T., Zhu, C., Song, Q., *et al.* (2021) Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Superhigh Thermoelectric Figure-of-Merit in (Mg, Bi) Co-Doped GeTe. *Advanced Materials*, **33**, Article 2008773. <https://doi.org/10.1002/adma.202008773>
- [5] Li, M., Xu, S.D., Lyu, W.Y., *et al.* (2023) Unravelling Effective-Medium Transport and Interfacial Resistance in  $(\text{CaTe})_x(\text{GeTe})_{100-x}$  Thermoelectrics. *Chemical Engineering Journal*, **452**, Article 139269. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139269>
- [6] Zheng, Z., Su, X., Deng, R., Stoumpos, C., Xie, H., Liu, W., *et al.* (2018) Rhombohedral to Cubic Conversion of GeTe via MnTe Alloying Leads to Ultralow Thermal Conductivity, Electronic Band Convergence, and High Thermoelectric Performance. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 2673-2686. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b13611>
- [7] Dou, Y., Li, J., Xie, Y., Wu, X., Hu, L., Liu, F., *et al.* (2021) Lone-Pair Engineering: Achieving Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Enhanced Thermoelectric Performance in Al-Doped GeTe-Based Alloys. *Materials Today Physics*, **20**, Article 100497. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100497>
- [8] Zhang, Q., Ying, P., Farrukh, A., Gong, Y., Liu, J., Huang, X., *et al.* (2024) High Wide-Temperature-Range Thermoelectric Performance in GeTe through Hetero-Nanostructuring. *Acta Materialia*, **276**, Article 120132. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2024.120132>
- [9] Hong, M., Wang, Y., Liu, W., Matsumura, S., Wang, H., Zou, J., *et al.* (2018) Arrays of Planar Vacancies in Superior Thermoelectric  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Bi}_y\text{Te}$  with Band Convergence. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1801837. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801837>
- [10] Liu, C., Zhang, Z., Peng, Y., Li, F., Miao, L., Nishibori, E., *et al.* (2023) Charge Transfer Engineering to Achieve Extraordinary Power Generation in GeTe-Based Thermoelectric Materials. *Science Advances*, **9**, eadh0713. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adh0713>
- [11] Samanta, M., Ghosh, T., Arora, R., Waghmare, U.V. and Biswas, K. (2019) Realization of Both n- and p-Type GeTe Thermoelectrics: Electronic Structure Modulation by  $\text{AgBiSe}_2$  Alloying. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 19505-19512. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11405>
- [12] Zhang, Q., Ti, Z., Zhang, Y., Nan, P., Li, S., Li, D., *et al.* (2023) Ultralow Lattice Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance in  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Bi}_x\text{Ca}_y\text{Te}$  with Ultrafine Ferroelectric Domain Structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 21187-21197. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c03365>
- [13] Wang, J.S. (2020) First Principles Investigation on Anomalous Lattice Shrinkage of W Alloyed Rock Salt GeTe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **137**, Article 109220. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109220>
- [14] Wu, D., Xie, L., Xu, X. and He, J. (2019) High Thermoelectric Performance Achieved in  $\text{GeTe-Bi}_2\text{Te}_3$  Pseudo-Binary via Van Der Waals Gap-Induced Hierarchical Ferroelectric Domain Structure. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article 1806613. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806613>
- [15] Dong, J., Sun, F., Tang, H., Pei, J., Zhuang, H., Hu, H., *et al.* (2019) Medium-Temperature Thermoelectric GeTe: Vacancy Suppression and Band Structure Engineering Leading to High Performance. *Energy & Environmental Science*, **12**, 1396-1403. <https://doi.org/10.1039/c9ee00317g>
- [16] Xing, T., Song, Q., Qiu, P., Zhang, Q., Xia, X., Liao, J., *et al.* (2019) Superior Performance and High Service Stability for GeTe-Based Thermoelectric Compounds. *National Science Review*, **6**, 944-954. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwz052>
- [17] Zhang, Q., Ti, Z., Zhu, Y., Zhang, Y., Cao, Y., Li, S., *et al.* (2021) Achieving Ultralow Lattice Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance in GeTe Alloys via Introducing  $\text{Cu}_2\text{Te}$  Nanocrystals and Resonant Level Doping. *ACS Nano*, **15**, 19345-19356. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c05650>
- [18] Jin, Y., Xiao, Y., Wang, D., Huang, Z., Qiu, Y. and Zhao, L. (2019) Realizing High Thermoelectric Performance in GeTe through Optimizing Ge Vacancies and Manipulating Ge Precipitates. *ACS Applied Energy Materials*, **2**, 7594-7601. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01585>
- [19] Shuai, J., Sun, Y., Tan, X. and Mori, T. (2020) Manipulating the Ge Vacancies and Ge Precipitates through Cr Doping for Realizing the High-Performance GeTe Thermoelectric Material. *Small*, **16**, Article 1906921. <https://doi.org/10.1002/sml.201906921>
- [20] Tsai, Y.F., Ho, M.Y., Wei, P.C., *et al.* (2022) Hierarchical Twinning and Light Impurity Doping Enable High-Performance GeTe Thermoelectrics. *Acta Materialia*, **222**, Article 117406. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117406>
- [21] Tan, X., Zhang, F., Zhu, J., *et al.* (2023) High-Power Factor Enabled by Efficient Manipulation Interaxial Angle for Enhancing Thermoelectrics of  $\text{GeTe-Cu}_2\text{Te}$  Alloys. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 9315-9323. <https://doi.org/10.1021/acsaem.2c20740>
- [22] Rodenkirchen, C., Cagnoni, M., Jakobs, S., *et al.* (2020) Employing Interfaces with Metavalently Bonded Materials for

- 
- Phonon Scattering and Control of the Thermal Conductivity in TAGS- $x$  Thermoelectric Materials. *Advanced Functional Materials*, **30**, Article 1910039. <https://doi.org/10.1002/adfm.201910039>
- [23] Hong, M., Chen, Z., Yang, L., *et al.* (2018) Realizing  $zT$  of 2.3 in  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{In}_y\text{Te}$  via Reducing the Phase-Transition Temperature and Introducing Resonant Energy Doping. *Advanced Materials*, **30**, Article 1705942. <https://doi.org/10.1002/adma.201705942>
- [24] Lou, Q., Xu, X., Huang, Y., *et al.* (2020) Excellent Thermoelectric Performance Realized in p-Type Pseudolayered  $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_{12}$  via Rhenium Doping. *ACS Applied Energy Materials*, **3**, 2063-2069. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01915>
- [25] Zhang, T., Deng, S., Zhao, X., Ruan, X., Qi, N., Chen, Z., *et al.* (2022) Regulation of Ge Vacancies through Sm Doping Resulting in Superior Thermoelectric Performance in GeTe. *Journal of Materials Chemistry A*, **10**, 3698-3709. <https://doi.org/10.1039/d1ta10711a>
- [26] Zhang, X., Li, J., Wang, X., Chen, Z., Mao, J., Chen, Y., *et al.* (2018) Vacancy Manipulation for Thermoelectric Enhancements in GeTe Alloys. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 15883-15888. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b09375>