

稳定立方相 p 型 GeMnTe_2 基热电材料制备

张海丰¹, 蒋 蒙¹, 孙婷婷³, 王连军¹, 江 莞^{1,2}

(东华大学 1. 材料科学与工程学院, 先进纤维材料全国重点实验室; 2. 功能材料研究中心; 3. 生物与医学工程学院, 上海 201620)

摘 要: p 型 GeTe 基热电材料在中低温区(300~800 K)具有良好的热电性能, 受到了广泛关注。然而, 在 600~700 K 温度区间, 该化合物易从菱方相转变为立方相, 导致热膨胀系数变化, 这限制了其在热电器件领域的应用。因此, 获得稳定无相变的 GeTe 基热电材料至关重要。本研究利用高温熔融结合放电等离子体烧结制备了 GeMnTe_2 材料。合成的样品存在 MnTe_2 第二相, 导致其总热导率从 800 K 下的 $1.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 增大到 $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。本研究通过优化不同元素化学计量比, 抑制了 MnTe_2 第二相的生成, 获得了稳定立方相 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 材料。制备的 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 化合物样品最高 zT 达到~0.85(800 K), 这为中温区废热高效稳定回收利用提供了有发展潜力的热电材料。

关 键 词: 高温熔融; 立方相; GeMnTe_2 基化合物; 热导率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1245-07

Preparation of p-type GeMnTe_2 Based Thermoelectric Materials with Stable Cubic Phase

ZHANG Haifeng¹, JIANG Meng¹, SUN Tingting³, WANG Lianjun¹, JIANG Wan^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. College of Biological Science and Medical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: p-type GeTe based thermoelectric (TE) materials have attracted significant attention owing to their remarkable TE performance in medium and low temperature range (300–800 K). However, the material undergoes a phase transition from rhombohedral to cubic in the temperature range of 600–700 K, inducing changes in the coefficient of thermal expansion that limit its application in TE devices. Consequently, it is imperative to develop stable GeTe based thermoelectric material free from phase transitions. In this study, high temperature melting combined with spark plasma sintering was employed to synthesize GeMnTe_2 . The as-synthesized samples contain the secondary phase of MnTe_2 , which increases total thermal conductivity from $1.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ to $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 800 K. By optimizing the chemical stoichiometry of different elements, the formation of MnTe_2 secondary phase is suppressed, resulting in stable pure cubic phase $\text{GeMnTe}_{1.96}$. $\text{GeMnTe}_{1.96}$ achieves a maximum zT of ~0.85 at 800 K. This TE material exhibits significant potential for efficient and stable waste heat utilization in the medium temperature range.

Key words: high temperature melting; cubic phase; GeMnTe_2 based compound; thermal conductivity

收稿日期: 2025-01-25; 收到修改稿日期: 2025-03-31; 网络出版日期: 2025-04-15

基金项目: 国家自然科学基金(U23A20685, 52174343)

National Natural Science Foundation of China (U23A20685, 52174343)

作者简介: 张海丰(2000–), 男, 硕士研究生. E-mail: zhanghf2025@163.com

ZHANG Haifeng (2000–), male, Master candidate. E-mail: zhanghf2025@163.com

通信作者: 孙婷婷, 讲师. E-mail: tingtingsun@dhu.edu.cn; 王连军, 教授. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

SUN Tingting, lecturer. E-mail: tingtingsun@dhu.edu.cn; WANG Lianjun, professor. E-mail: wanglj@dhu.edu.cn

基于 Seebeck 效应^[1]、Thomson 效应和 Peltier 效应^[2]的热电材料可以实现热与电的直接转化,不涉及任何运动损耗和温室气体排放,因此,研究热度一直居高不下。热电材料的转化效率取决于无量纲品质因数 $zT = \frac{S^2 T}{\kappa_e + \kappa_l + \kappa_{bip}}$, 其中 T 是热力学温

度(K), S 是塞贝克系数($\mu V \cdot K^{-1}$), ρ 是电阻率($m\Omega \cdot cm$), κ_e 是电子热导率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, 下同), κ_l 是晶格热导率, κ_{bip} 是双极扩散热导率。通常, 近室温(300~500 K)废热回收依赖于高性能的碲化铋材料^[3-4]和柔性热电材料^[5], 而广阔的中温区(500~800 K)废热回收材料仍有待探索^[6-7]。目前, 中温热电材料除了包括具备典型“声子玻璃-电子晶体”^[8-9]特征的方钴矿^[10]、Zintl 相^[11]等化合物外, 具有经典铁电结构的 GeTe^[12]也是一类有潜力的候选材料。

GeTe 化合物在常温下为菱面体相(R-GeTe, 空间群为 R-3m), 且随着温度上升, 在 600~700 K 温度范围内, GeTe 化合物会转化为立方相(C-GeTe, 空间群为 Fm-3m)^[13]。通常而言, 菱面体相 GeTe 能带操纵具有额外的自由度, 可实现高能带兼并和电子增强^[14]。但其本征载流子浓度较高($10^{21} cm^{-3}$)^[15-16], 导致 Seebeck 系数较低。立方相 GeTe 具有高对称性无相变的岩盐结构, 不但可增强声子散射, 显著降低晶格热导率, 并且可掺杂兼容性更高, 可以进一步优化载流子浓度和电子结构^[17-18]。然而, 结构发生相变会导致材料力学性能和晶格常数发生变化, 在热电器件服役过程中, 晶体结构变化产生的热应力会使器件产生裂纹甚至断裂, 严重影响热电器件的稳定性^[19-21]。近年来, 为了抑制其发生相变, 研究者在 Ge 位掺杂 Mn^[22]、Bi^[23]、Sb^[24]、Pb^[25]或 In^[26]等元素, 结果发现掺杂不仅可以降低材料的本征载流子浓度, 改变其晶体结构, 还可以降低材料的相变温度。Biswas 团队^[27]发现, 通过改变合金粉体的制备工艺, 同样可以降低材料的相变温度。但上述策略仍未解决室温以上材料存在相变的问题。GeMnTe₂ 化合物在室温以上无任何相变, 其态密度有效质量和自旋热力学熵较高, 导致材料具有较高的 Seebeck 系数和良好的电性能^[28-30]。然而根据 Mn-Te 相图^[31], 当 Mn 与 Te 元素接近 1:2 时, 很容易形成 MnTe₂ 化合物, 这可能会对材料的热电性能产生影响。裴艳中团队^[32]采用 GeTe 与 MnTe 等比例固相反应合成了 GeMnTe₂ 化合物, 样品在室温至测试温度范围内没有发生相变, 在 800 K 条件下 zT 为~0.6。李敬峰研究团队^[33]利用机械合金化方法合成的 GeMnTe₂ 基热电材料在 800 K 下的 zT

为~0.9。

高温熔融的固相反应合成技术具有重复性和稳定性好的优点, 有利于规模化制备热电性能良好的 GeMnTe₂ 基热电材料。因此, 本研究采用高温熔融结合放电等离子体烧结技术制备 GeMnTe₂ 基热电材料, 系统研究 MnTe₂ 和元素化学计量比对其热电材料的性能影响, 制备出相结构稳定且热电性能优异的 GeMnTe₂ 基热电材料。

1 实验方法

1.1 样品制备

在手套箱中按照 GeMn_{1-x}Te_{2-2x}($x = 0, 0.01, 0.02$)和 GeMnTe_{2-y}($y = 0.02, 0.04$)称取化学计量比的 99.999%-Ge 粒、99.9%-Mn 片、999.99%-Te 块(阿拉丁生化科技股份有限公司)于自制的石墨坩埚中, 随后将石墨坩埚密封于直径 10 mm、真空度 0.7 Pa 的石英管中, 悬挂于立式熔融炉内, 10 h 内升温至 1373 K, 保温 24 h 后, 自然冷却至室温。将熔融得到的铸锭手动研磨成粉, 过 270 μm (50 目)筛网。将过筛后的粉末在 400 $r \cdot min^{-1}$ 转速下球磨 200 min, 利用放电等离子体烧结法在 828 K、50 MPa 下得到标准样品用于材料表征和性能测试^[21]。

1.2 材料表征

采用激光热导仪(LFA-457, Netzsch)测试样品的热扩散系数 $D(m^2 \cdot s^{-1})$; 采用阿基米德排水法测试样品的密度 $d(g \cdot cm^{-3})$; 采用 Dulong-Petit 定律计算样品的比热容 $C_p(J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1})$; 根据公式 $\kappa = C_p D d$ 计算样品的热导率; 采用电性能测试设备(ZEM-3, ULVAC-RIKO)测试样品的 Seebeck 系数和电导率。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Miniflex600, Cu K α)测试样品的物相结构。采用场发射扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MAIA 3)与能谱仪(EDS, QUANTAX EDS Xflash7, 加速电压 15 kV)观察样品表面形貌和分析样品表面元素组成。采用高分辨透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-F200, 加速电压 200 kV)观察样品的微观形貌。采用热重分析仪(TG-209F1, Netzsch)和差示扫描量热仪(DSC-300, Netzsch)测试样品的吸放热过程。

2 结果与讨论

2.1 GeMn_{1-x}Te_{2-2x} 与 GeMnTe_{2-y} 的物相与形貌表征

如图 1(a, b)所示, 六方结构的 MnTe 和菱面体

的 GeTe 经高温熔融的固相反应, 生成如图 1(c) 所示的 GeTe 与 MnTe 衍生物近似立方相 GeMnTe_2 ^[34]。图 1(d) 为等离子体烧结并研磨后的各个样品的 XRD 图谱。其中, GeMnTe_2 主要衍射峰与纯相 GeMnTe_2 标准卡片 (ICSD#637106, Fm-3m) 的模拟峰基本对应, 但在 $2\theta=28.6^\circ$, 31.5° , 47.2° , 49.1° 处存在第二相杂峰, 说明材料并不是单一的 GeMnTe_2 纯相。四个杂峰与 MnTe_2 标准卡片 (PDF#18-0813, 空间群 Pa-3) 对应, 证实第二相是 MnTe_2 化合物。为获得单一相的 GeMnTe_2 化合物, $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}$ ($x=0.01, 0.02$) 通过减少 Mn 元素和 Te 元素来避免 MnTe_2 第二相生成。如图 1(d) 所示, $\text{GeMn}_{0.99}\text{Te}_{1.98}$ 与 $\text{GeMn}_{0.98}\text{Te}_{1.96}$ 样品的 XRD 谱图还是存在明显的 MnTe_2 第二相, 说明同时减少 Mn 元素和 Te 元素不能避免 MnTe_2 的产生。单独优化 Te 元素含量, 结果如图 1(d) 所示, $\text{GeMnTe}_{1.98}$ 样品在 $2\theta=28.6^\circ$, 31.5° 处的 MnTe_2 标准峰信号强度明显弱于 $\text{GeMn}_{0.99}\text{Te}_{1.98}$ 样品, 且 $2\theta=47.2^\circ$, 49.1° 处的特征峰消失, 说明单独减少 Te 元素含量可以抑制 MnTe_2 的产生。进一步减少 Te 元素含量至 $\text{GeMnTe}_{1.96}$, 发现样品在 $2\theta=28.6^\circ$, 31.5° 处的 MnTe_2 标准特征峰完全消失, $2\theta=27.3^\circ$ 处存在 Ge 元素的特征峰, 这是 GeTe 基衍生材料体系的正常现象^[35]。图 1(e) 为 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 的热重曲线和差示扫描热流曲线。从图中可以看出, 在 $300\sim 823\text{ K}$ 温度区间范围内, 样品

质量没有明显变化, 说明样品不易挥发, 具有较强的热稳定性。差示扫描热流曲线在室温出现波动是仪器不稳定造成的, 整个温度区间没有出现明显的吸放热峰, 说明样品无任何相变, 具有良好的热力学稳定性。以上结果表明, 采用 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 的化学计量比可以制备出稳定的 GeMnTe_2 单相化合物。

如图 2(a) 所示, GeMnTe_2 样品的背散射电子 (BSE) 照片中材料存在两种不同的衬度, 说明合成材料包含具有两种原子序数差异较大的化合物, 这与图 1(d) GeMnTe_2 样品的 XRD 结果相对应。图 2(a) 的 EDS 图谱显示低衬度区域中 Ge 元素含量很低, Mn 元素和 Te 元素存在明显的元素富集。为进一步确定第二相的成分, 对低衬度区域进行 EDS 点扫描分析 (表 1)。其中, 三种元素的比例远远偏离 GeMnTe_2 化学计量比, 且 Mn 元素与 Te 元素的原子比接近 $1:2$, 说明第二相可能为 MnTe_2 化合物, 与图 1(d) 的 XRD 结果一致。如图 2(b) 所示, 同时降低 Mn 和 Te 的原料投入, 第二相的数量未明显减少。而单独降低 Te 原料投入, 如图 2(c) 所示, $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品的 BSE 照片和 EDS 面扫描元素分布图仅观察到 Ge 元素富集, 说明抑制了 MnTe_2 产生并成功合成出 GeMnTe_2 化合物。因此, 选择 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 进行后续的研究。

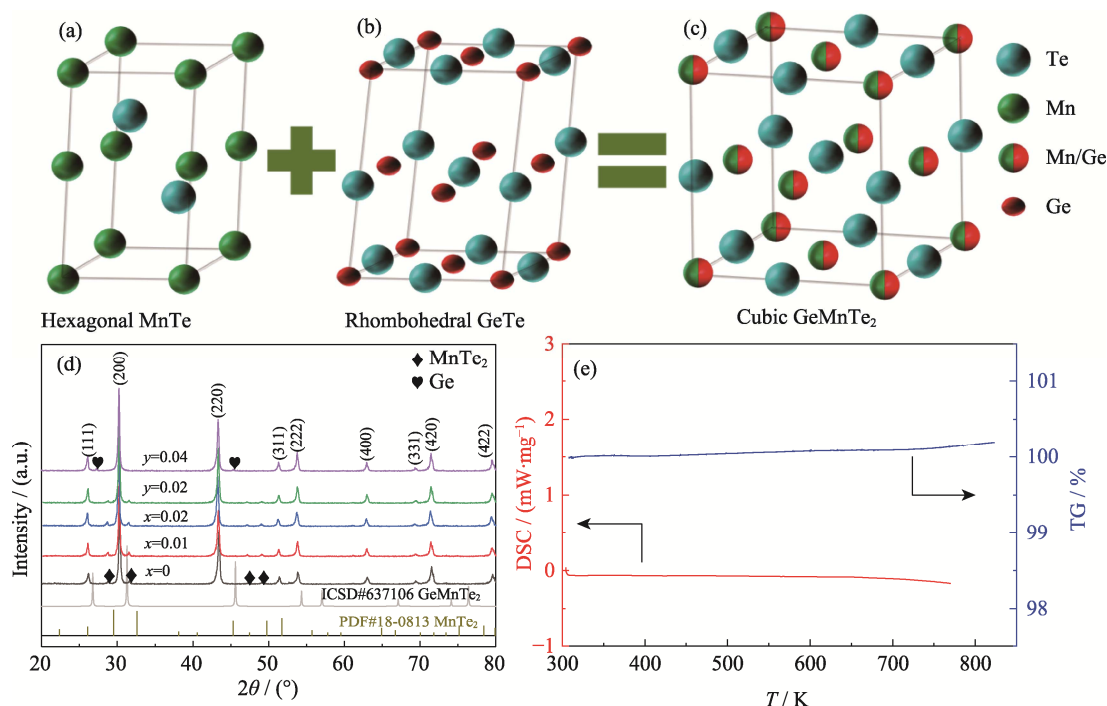


图 1 室温下(a)六方相 MnTe 、(b)菱方相 GeTe 和(c)立方相 GeMnTe_2 的晶体结构; (d)室温下样品 $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}$ 与 GeMnTe_{2-y} 的粉末 XRD 图谱; (e) $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品的差示扫描热流曲线和热重曲线

Fig. 1 Room temperature crystal structures for (a) hexagonal MnTe , (b) rhombohedral GeTe and (c) cubic GeMnTe_2 ; (d) Powder XRD patterns of $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}$ and GeMnTe_{2-y} at room temperature; (e) Differential scanning calorimetry and thermogravimetric heat flow curves of $\text{GeMnTe}_{1.96}$

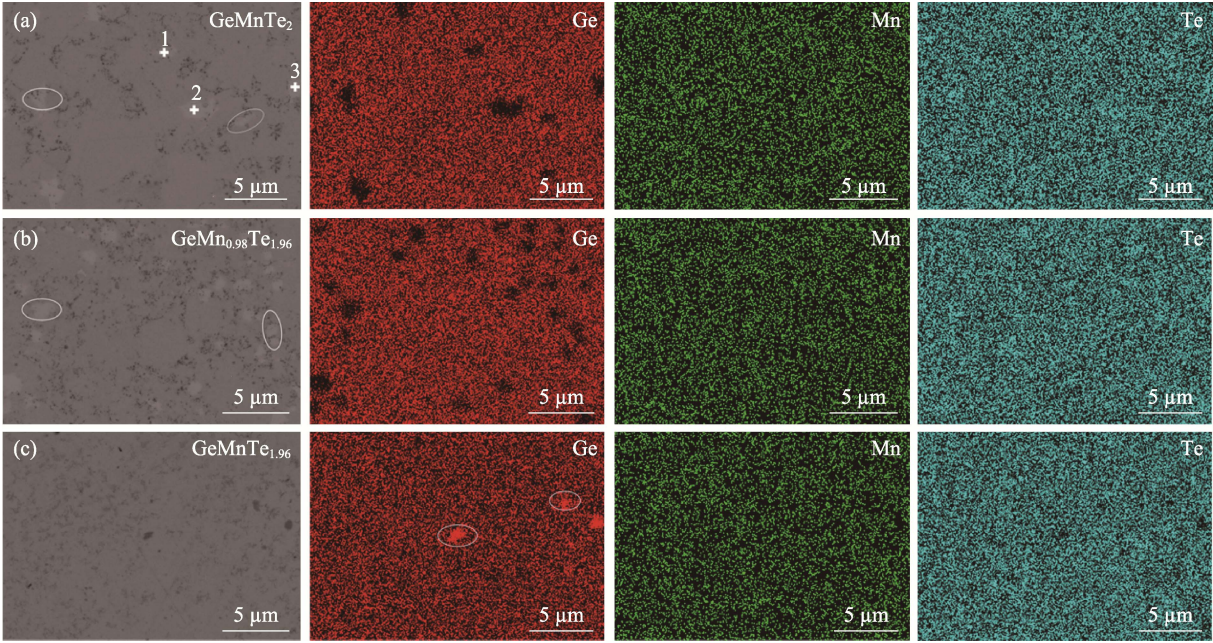


图 2 (a) GeMnTe₂、(b) GeMn_{0.98}Te_{1.96} 和(c) GeMnTe_{1.96} 样品的 BSE 照片和 EDS 面扫描元素分布图

Fig. 2 BSE images and surface scan EDS element distributions of (a) GeMnTe₂, (b) GeMn_{0.98}Te_{1.96} and (c) GeMnTe_{1.96} samples

表 1 图 2(a)中对应位置的 EDS 点扫描
元素含量(原子分数)

Table 1 Element contents of the points in
Fig. 2(a) by EDS point scanning (in atom)

Point	Mn/%	Ge/%	Te/%
1	34.39	4.04	61.56
2	34.50	/	65.50
3	34.74	5.76	59.49

2.2 GeMnTe_{1.96} 的物相结构分析

图 3(a)为 GeMnTe_{1.96} 样品的 TEM 照片, 插图为方框区域经傅里叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)得到的电子衍射图, 可见沿[011]方向与立方相结构 GeMnTe₂(空间群 Fm-3m)相匹配。图 3(b)为 GeMnTe_{1.96} 样品的高分辨透射电镜(HRTEM)照片。晶面(111)的间距为 0.342 nm, 晶面($\bar{2}00$)的间距为 0.295 nm, 晶面(311)的间距为 0.355 nm, 与 GeMnTe₂ 的标准卡片(ICSD#637106)基本吻合。图 3(c)为 GeMnTe_{1.96} 样品的高分辨 EDS 面扫元素分布图, 可见 Ge、Mn、Te 元素分布均匀, 无任何元素富集。综上, 确定 GeMnTe_{1.96} 样品为立方结构(空间群 Fm-3m)的 GeMnTe₂ 化合物。

2.3 GeMn_{1-x}Te_{2-2x} 与 GeMnTe_{2-y} 的热电性能

图 4 为非纯相 GeMn_{1-x}Te_{2-2x}($x=0, 0.01, 0.02$)与 GeMnTe_{1.98} 样品, 以及纯相 GeMnTe_{1.96} 样品的热电性能参数随温度的变化关系。如图 4(a)所示, 室温下, GeMn_{1-x}Te_{2-2x}($x=0, 0.01, 0.02$)与 GeMnTe_{1.98} 样品

的电阻率为 1.7~2.4 mΩ·cm, 而 GeMnTe_{1.96} 样品的电阻率为 1.47 mΩ·cm。这是因为 MnTe₂ 与 GeMnTe₂ 的迁移率都较低($1\sim2\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), 但 MnTe₂ 室温载流子浓度约为 10^{19} cm^{-3} , 远低于 GeMnTe₂ 的 10^{21} cm^{-3} , 因此 MnTe₂ 固溶于 GeMnTe₂ 化合物中会降低材料的载流子浓度, 从而增大材料电阻率^[31]。文献[36]中, SnTe 基热电材料通过固溶 GeMnTe₂ 化合物优化缺陷, 同样会改变载流子浓度。GeMnTe_{1.96} 样品的电阻率从 300 K 的 1.47 mΩ·cm 增加至 650 K 的 2.40 mΩ·cm, 但在 800 K 时, 电阻率降低至 1.94 mΩ·cm, 这可能归因于热激活导致载流子浓度上升。图 4(b)为 GeMn_{1-x}Te_{2-2x} 与 GeMnTe_{2-y} 样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系, 样品的 Seebeck 系数均为正值, 说明样品为 p 型半导体热电材料。室温下 GeMn_{1-x}Te_{2-2x}($x=0, 0.01, 0.02$)与 GeMnTe_{1.98} 样品的 Seebeck 系数在 121~138 μV·K⁻¹ 范围内, 而 GeMnTe_{1.96} 样品的 Seebeck 系数为 115 μV·K⁻¹, 说明 MnTe₂ 第二相提高了材料的 Seebeck 系数。MnTe₂ 的态密度有效质量为 $5m_e$ ^[31], 虽略低于 GeMnTe₂ ($7.8m_e$)^[32], 但 MnTe₂ 的载流子浓度显著低于 GeMnTe₂ 化合物, 因此优化了材料的载流子浓度, 提高了 Seebeck 系数。在 300~650 K 温度区间, GeMnTe_{1.96} 样品的 Seebeck 系数从 115 μV·K⁻¹ 增加到 185 μV·K⁻¹, 这是简并半导体的特征。高温导致 Seebeck 系数降低, 可归因于载流子的热激活^[37]。在 550~800 K 温度区间内, GeMn_{1-x}Te_{2-2x}($x=0, 0.01, 0.02$)与 GeMnTe_{1.98} 样品的 Seebeck 系数从~185 μV·K⁻¹ 单调下降到~130 μV·K⁻¹, 而 GeMnTe_{1.96} 样品 Seebeck

系数在 650 K 后才出现下降趋势, 且下降速率明显低于含有第二相的样品, 从 $185 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 下降到 $167 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 这说明 MnTe_2 会降低热激活温度。图 4(c) 为样品功率因子 (Power Factor, $\text{PF} = S^2 / \rho$) 随温度的变化关系。在整个温度区间范围内, $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品的功率

因子在 $9 \sim 15 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 区间, 并且由于所有样品在高温范围 Seebeck 系数的降低速率低于电阻率的降低速率, 因此功率因子均呈现递增的趋势, $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品的功率因子在 773 K 左右达到最大值 $15 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。

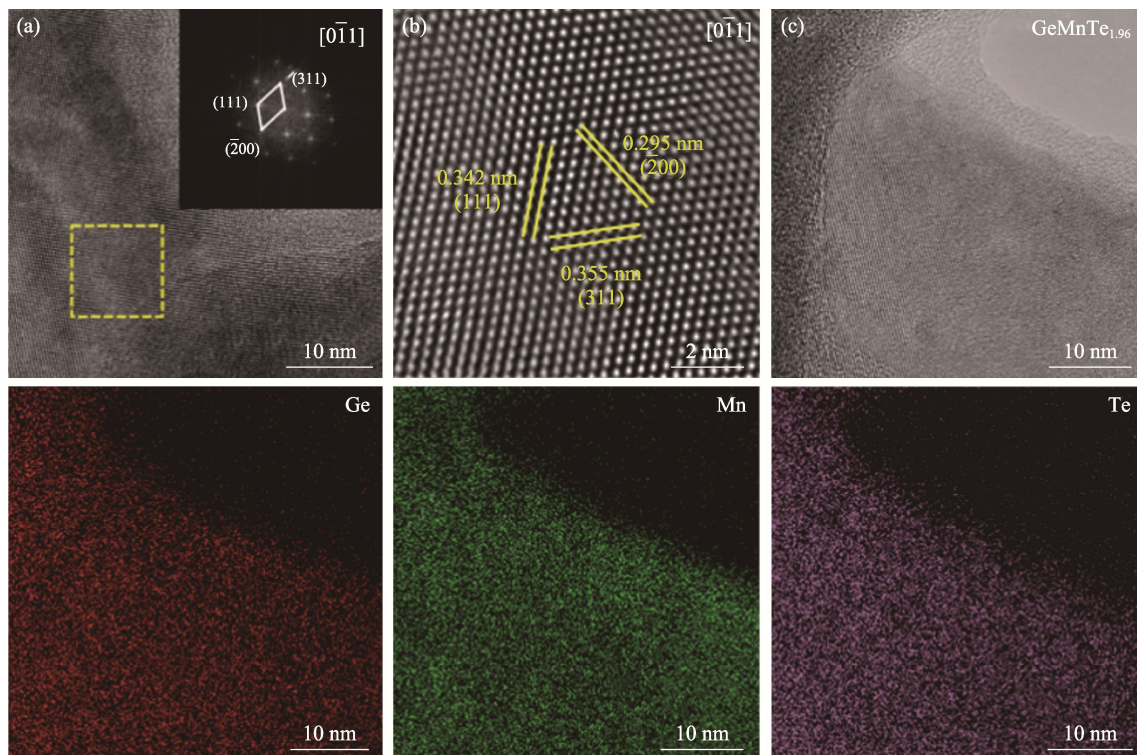


图 3 样品 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 沿 $[0\bar{1}1]$ 方向的 (a) FFT 图像以及对应的 (b) HRTEM 照片和 (c) 元素分布图

Fig. 3 (a) FFT image along $[0\bar{1}1]$ zone axes, (b) HRTEM image and (c) elemental distribution images for $\text{GeMnTe}_{1.96}$ sample

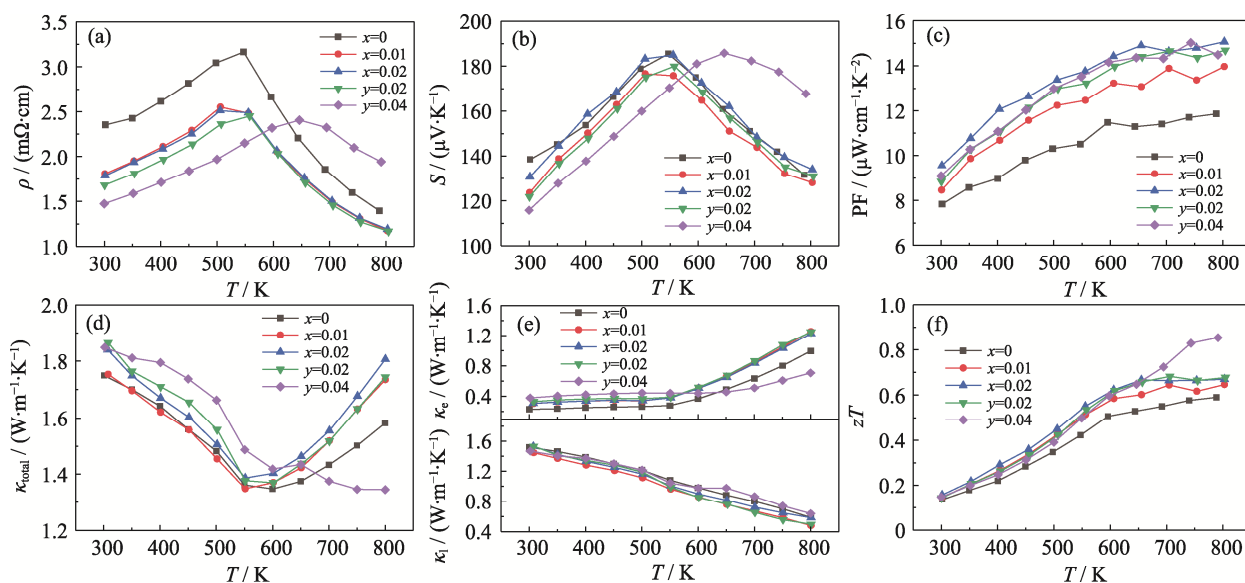


图 4 样品 $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}$ 与 GeMnTe_{2-y} 的 (a) 电阻率、(b) Seebeck 系数、(c) 功率因子、(d) 总热导率、(e) 晶格热导率和电子热导率、(f) zT 随温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependent (a) electrical resistivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor, (d) total thermal conductivity, (e) lattice and electronic thermal conductivity, and (f) zT for $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}$ and GeMnTe_{2-y} samples

图 4(d, e)为样品总热导率、电子热导率和晶格热导率随温度的变化关系。在 350~600 K 范围内, $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}(x=0, 0.01, 0.02)$ 与 $\text{GeMnTe}_{1.98}$ 样品的总热导率显著低于 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品。这可能是因为引入 MnTe_2 降低了材料的近室温载流子浓度^[31], 从而降低了材料的室温电子热导率, 这与图 4(e)室温下 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品的电子热导率的变化结果相吻合。温度进一步升高至 800 K 时, 总热导率从 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品的 $1.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $\text{GeMn}_{0.98}\text{Te}_{1.96}$ 样品的 $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 电子热导率从 $0.71 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $1.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。这可能是因为 GeMnTe_2 带隙较窄($E_g=0.05 \text{ eV}$)^[32], 含有 MnTe_2 第二相的样品具有强烈的热激活效应, 导致高温范围载流子浓度增大, 从而造成高温范围的电子热导率严重恶化, 这与样品的电阻率变化相对应。在 300~800 K 范围内, 所有样品的晶格热导率逐渐降低, 说明不存在双极扩散效应。 $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}(x=0, 0.01, 0.02)$ 与 $\text{GeMnTe}_{1.98}$ 样品的晶格热导率低于 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 。并且与 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品相比, 含有 MnTe_2 的样品因原子间的无序性进一步增强了声子间的散射, 晶格热导率在高温范围内的降低更为明显^[38]。图 4(f)为样品 zT 随温度的变化关系。含有 MnTe_2 第二相的样品在高温范围存在强烈的热激活效应, 总热导率迅速上升, 导致 zT 增加缓慢, 其 zT 峰值在 800 K 左右达到 ~0.60。而 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品热激活效应较弱, 高温范围总热导率趋于平坦, 其 zT 峰值在 800 K 左右达到 ~0.85, 同比增长了 42%。综上所述, $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品未出现高温范围热导率增加导致材料 zT 趋于平坦的情况, 从而在高温范围获得较高的热电性能。

3 结论

本研究通过高温熔融固相反应结合放电等离子体烧结的方法制备 $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}(x=0, 0.01, 0.02)$ 和 $\text{GeMnTe}_{2-y}(y=0.02, 0.04)$ 热电材料, 系统研究 MnTe_2 第二相对 GeMnTe_2 热电性能的影响。研究表明, 当化学计量比为 $\text{Ge}:\text{Mn}:\text{Te}=1:1:1.96$ 时, 制备出仅存在少量 Ge 元素富集的稳定立方相 GeMnTe_2 化合物, 有效抑制了 MnTe_2 第二相的形成。相比于 $\text{GeMn}_{1-x}\text{Te}_{2-2x}(x=0, 0.01, 0.02)$ 和 $\text{GeMnTe}_{1.98}$ 样品, $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品在 300~800 K 温度范围内, 热导率从 $1.81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低至 $1.34 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 其 zT 在 800 K 下达到 ~0.85。本工作通过 MnTe_2 研究及成分调控制备出在中温区无相变的 $\text{GeMnTe}_{1.96}$ 样品, 为中温区废热收集打造了新的材料可能性, 有望推动 GeMnTe_2 热电材料在中温块体热电器件领域得到广泛应用。

参考文献:

- [1] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(15): 7399.
- [2] ZHUANG H L, CAI B, PAN Y, *et al.* Strong and efficient bismuth telluride-based thermoelectrics for Peltier microcoolers. *National Science Review*, 2024, **11**(10): nwae329.
- [3] ZHANG Q, YUAN M, PANG K, *et al.* High-performance industrial-grade p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ thermoelectric enabled by a stepwise optimization strategy. *Advanced Materials*, 2023, **35**(21): 2300338.
- [4] HAO F, QIU P, TANG Y, *et al.* High efficiency Bi_2Te_3 -based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300 °C. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(10): 3120.
- [5] ZHANG Z, SUN T, WANG L, *et al.* Flexible thermoelectric films with different Ag_2Se dimensions: performance optimization and device integration. *Journal of Inorganic Materials*, 2024, **39**(11): 1221.
- [6] BU Z, ZHANG X, HU Y, *et al.* A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery. *Nature Communications*, 2022, **13**: 237.
- [7] JIANG M, FU Y T, ZHANG Q H, *et al.* High-efficiency and reliable same-parent thermoelectric modules using Mg_3Sb_2 -based compounds. *National Science Review*, 2023, **10**(6): nwad095.
- [8] MAO J, LIU Z, ZHOU J, *et al.* Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 2018, **67**(2): 69.
- [9] YAN X, PAN H, ZHANG Y, *et al.* Highly enhanced thermoelectric and mechanical performance of copper sulfides via natural mineral in-situ phase separation. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(5): 641.
- [10] DUAN B, YANG J, SALVADOR J R, *et al.* Electronegative guests in CoSb_3 . *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(6): 2090.
- [11] FU Y T, ZHANG Q H, HU Z L, *et al.* $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ -based thermoelectric modules for efficient and reliable waste-heat utilization up to 750 K. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(8): 3265.
- [12] WU D, XIE L, XU X, *et al.* 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*, 2019, **29**(18): 1806613.
- [13] LI J, ZHANG X, WANG X, *et al.* High-performance GeTe thermoelectrics in both rhombohedral and cubic phases. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, **140**(47): 16190.
- [14] HONG M, WANG Y, LIU W, *et al.* Arrays of planar vacancies in superior thermoelectric $\text{Ge}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Bi}_y\text{Te}$ with band convergence. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(30): 1801837.
- [15] LI J, ZHANG X, CHEN Z, *et al.* Low-symmetry rhombohedral GeTe thermoelectrics. *Joule*, 2018, **2**(5): 976.
- [16] LI J, CHEN Z, ZHANG X, *et al.* Electronic origin of the high thermoelectric performance of GeTe among the p-type group IV monotellurides. *NPG Asia Materials*, 2017, **9**(3): e353.
- [17] LEE J K, OH M W, KIM B S, *et al.* Influence of Mn on crystal structure and thermoelectric properties of GeTe compounds. *Electronic Materials Letters*, 2014, **10**(4): 813.
- [18] LIU Z, SUN J, MAO J, *et al.* Phase-transition temperature suppression to achieve cubic GeTe and high thermoelectric performance by Bi and Mn codoping. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2018, **115**(21): 5332.
- [19] CHENG J, YIN L, WANG X, *et al.* Realizing a superior conversion efficiency of ~11.3% in the group IV-VI thermoelectric module. *Small*, 2024, **20**(27): 2312145.

- [20] LI X, CHEN C, YIN L, *et al.* Realizing an excellent conversion efficiency of 14.5% in the Mg₃Sb₂/GeTe-based thermoelectric module for waste heat recovery. *Energy & Environmental Science*, 2023, **16**(12): 6147.
- [21] WANG S, J M, WANG L, *et al.* n-Type Pb-free AgBiSe₂ based thermoelectric materials with stable cubic phase structure. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(7): 807.
- [22] ZHENG Z, SU X, DENG R, *et al.* 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*, 2018, **140**(7): 2673.
- [23] LIU X, WANG W, WANG Y, *et al.* Realizing high thermoelectric performance in GeTe-based supersaturated solid solutions. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(16): 2304029.
- [24] CHEN S, ZHONG Y, CAI J, *et al.* High thermoelectric performance of GeTe-MnTe alloy driven by spin degree of freedom. *Materials Today Physics*, 2024, **43**: 101393.
- [25] WU G, CAI J, CHEN L, *et al.* Defect engineering realizes superior thermoelectric performance of GeTe. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(46): 2407818.
- [26] HONG M, CHEN Z G, YANG L, *et al.* Realizing zT of 2.3 in Ge_{1-x}Sb_xIn_yTe via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping. *Advanced Materials*, 2018, **30**(11): 1705942.
- [27] SARKAR D, SAMANTA M, GHOSH T, *et al.* All-scale hierarchical nanostructures and superior valence band convergence lead to ultra-high thermoelectric performance in cubic GeTe. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(11): 4625.
- [28] DUAN S, YIN Y, LIU G Q, *et al.* Anomalous thermopower and high ZT in GeMnTe₂ driven by spin's thermodynamic entropy. *Research*, 2021, **2021**: 1949070.
- [29] MEI Q, XIE C, CUI J, *et al.* Locally off-centered Ge atoms contribute to high thermoelectric performance of globally averaged cubic MnGeTe₂ alloys. *Acta Materialia*, 2025, **285**: 120694.
- [30] CHEN H, ZHAO E, WEN X, *et al.* Phase engineering on high-entropy transition metal dichalcogenides and the entropy-enhanced thermoelectric performance. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**: 1985.
- [31] XU Y, LI W, WANG C, *et al.* MnTe₂ as a novel promising thermoelectric material. *Journal of Materiomics*, 2018, **4**(3): 215.
- [32] ZHOU B, LI W, WANG X, *et al.* Promising cubic MnGeTe₂ thermoelectrics. *Science China Materials*, 2019, **62**(3): 379.
- [33] DONG J F, PEI J, LI J F, *et al.* High-performance electron-doped GeMnTe₂: hierarchical structure and low thermal conductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, **7**(48): 27361.
- [34] DONG J, JIANG Y, SUN Y, *et al.* Discordant distortion in cubic GeMnTe₂ and high thermoelectric properties of GeMnTe₂-x%SbTe. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(3): 1988.
- [35] YIN L C, LIU W D, LI M, *et al.* Interstitial Cu: an effective strategy for high carrier mobility and high thermoelectric performance in GeTe. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(25): 2301750.
- [36] ZHANG Q, WANG R, SONG K, *et al.* Raised solubility in SnTe by GeMnTe₂ alloying enables converged valence bands, low thermal conductivity, and high thermoelectric performance. *Nano Energy*, 2022, **94**: 106940.
- [37] ZHONG Y, CHEN S, CAI J, *et al.* Bipolar-like effect and its suppression in magnetic thermoelectrics GeMnTe₂. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, **6**(4): 2552.
- [38] LI M, HONG M, TANG X, *et al.* Crystal symmetry induced structure and bonding manipulation boosting thermoelectric performance of GeTe. *Nano Energy*, 2020, **73**: 104740.