

# 高压制备 n 型碲化铋基多孔材料及其热电性能优化

单蕾佳, 李苗, 丁战辉, 周悦, 余雅琪, 王宇轩, 李永峰, 姚斌

(吉林大学 物理学院, 长春 130012)

**摘要:** 碲化铋 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 基复合材料是目前热电性能最好的近室温热电材料, 然而 n 型  $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  块材的热电优值 ( $zT$  值) 滞后于 p 型  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  材料, 进一步提升 n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基复合材料的  $zT$  值对热电器件的发展和應用至关重要。本研究以氯化钾 (KCl) 为造孔剂, 采用高压法制备出  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ -KCl 致密块体, 经超声水洗除去造孔剂 KCl 颗粒后形成纳米或亚微米孔洞结构。实验结果表明, 多孔样品的电输运性能略有下降, 但热导率显著降低, 热电性能得到有效提升。本研究对开发高性能多孔热电材料具有一定参考价值。

**关键词:** 热电材料; 热电性能;  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; 多孔结构; 高压高温

中图分类号: O472; O521 文献标志码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1251.2025.03.010

## Preparation of n-type Bismuth Telluride Based Porous Materials under High Pressure and Optimization of Its Thermoelectric Properties

SHAN Leijia, LI Miao, DING Zhanhui, ZHOU Yue, SHE Yaqi, WANG Yuxuan,  
LI Yongfeng, YAO Bin

(Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:** Bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )-based composites are currently the best thermoelectric materials near room temperature. However, the thermoelectric figure of merit ( $zT$  value) of n-type  $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  lags behind that of p-type  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  materials. Enhancing  $zT$  value of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based composites is essential for the advancement and application of thermoelectric devices. In this study, potassium chloride (KCl) was used as the pore-forming agent, and  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ -KCl dense blocks were prepared by high-pressure synthesis method. After ultrasonic washing to remove the KCl particles, nanometer or submicron pores were formed. The results show that the electrical transport performance of the porous sample decreases slightly, but the thermal conductivity decreases significantly, effectively improving the thermoelectric performance. This work has reference value for the development of high-performance porous thermoelectric materials.

**Key words:** thermoelectric materials; thermoelectric performance;  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ; porous structure; high pressure and high temperature

热电转换器件具有结构简单、无噪音、无污染、可靠性高等优点, 广泛应用于工业废热回收、空间探测等领域<sup>[1]</sup>。然而, 目前商业化热电器件

的能量转换效率不足 10%, 严重制约了热电器件的发展和大规模应用。高转换效率的热电器件亟需高性能热电材料的支撑<sup>[2]</sup>。因此, 开发高性能

热电材料成为当前热电研究领域一个重要的前沿问题<sup>[3]</sup>。

在室温附近具有优良热电性能的热电材料应用前景十分广泛,备受人们关注。碲化铋( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )基合金是目前商用热电性能最好的近室温热电材料<sup>[4]</sup>。热电性能通常由热电优( $zT$ )值进行衡量,其计算式为 $zT = S^2\sigma T/\kappa$ ,其中 $S$ 为塞贝克系数, $\sigma$ 为电导率, $T$ 为绝对温度, $\kappa$ 为热导率,包括载流子热导率( $\kappa_c$ )和晶格热导率( $\kappa_l$ )两部分。 $zT$ 值越高,热电性能越好。已报道 p 型( $\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  块材的 $zT_{\max}$ 值为 1.86 (320 K)<sup>[5]</sup>,而 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  块材 $zT_{\max}$ 值仅为 1.42 (375 K)<sup>[6]</sup>。由于 $S$ 、 $\sigma$ 和 $\kappa$ 三种参量相互之间存在强耦合作用,只有协同优化三种参量才能获得高 $zT$ 值<sup>[7]</sup>。利用能带调控策略,如掺杂化学元素调控电子能带和载流子浓度,可以提高功率因子 $S^2\sigma$ <sup>[8-9]</sup>;引入纳米晶界、位错、孔洞等结构,通过增强声子散射,能够显著降低热导率 $\kappa$ <sup>[10-11]</sup>。特别当材料中存在纳米孔洞结构,并且孔洞的几何尺寸接近声子平均自由程,但远大于载流子平均自由程时,由于声子散射增强使 $\kappa$ 显著降低,但孔洞散射载流子较少,从而使材料保持良好的电输运性能<sup>[12]</sup>。因此,利用纳米多孔化提高材料的热电性能引起人们的重视。Guo 等<sup>[13]</sup>通过高压合成法制备出 p 型 $\text{BiSbTe}_3$  高致密块材,其 $zT_{\max}$ 为 1.4 (432 K)。因高致密材料的电导率 $\sigma$ 较高,且纳米晶界势垒存在能量过滤效应,高能载流子越过势垒后产生较高 $S$ ,因而显著提升功率因子 $S^2\sigma$ ;Li 等<sup>[14]</sup>在高压下制备出 Ti 掺杂 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  块材,其 $zT_{\max}$  (0.96, 333 K) 较未掺杂样品提升了约 2.8 倍。这归因于掺杂 Ti 增大载流子有效质量后提高了 $S$ ,同时晶界密度和位错密度的增加使 $\kappa$ 显著降低。以上研究结果表明,通过高压合成法可制备出高性能热电材料<sup>[15]</sup>。

高压合成方法操作简便、快捷,可精确调控基体材料组分。本文采用高压合成法制备出 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基多孔热电材料。以氯化钾(KCl)为造孔剂,首先在高压高温条件下制备 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ -KCl 致密块体材料,然后通过超声水洗除去造孔剂 KCl 颗粒后,在基体材料中形成纳米或亚微米孔洞结构,得到多孔材料样品,对其进行结构表征,并分析不同温度下多孔样品的热电性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

碲化铋基合金( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ , 简称为 BTS) 粉末和氯化钾(KCl)粉末,北京伊诺凯科技有限公司,纯度均为 99.99%。

### 1.2 样品制备

将原料放入不锈钢球磨罐中,利用高能球磨机(Spex 8000M 型,美国 SPEX Sample Prep 公司)进行颗粒细化,球料比 10:1。球磨 BTS 粉末时间为 1 h,球磨 KCl 粉末时间为 3 h;球磨后的 BTS 粉末和 KCl 粉末按一定物质的量比进行称量、混料,将混料冷压成型( $\Phi 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ );在国产铰链式六面顶超高压设备上合成实验,合成压力为 2.5 GPa,温度为 723 K,保压保温 10 min,降温卸压后得到块状样品。在室温下通过超声水洗除去块状样品中的造孔剂 KCl 颗粒,得到碲化铋基多孔材料,并在 423 K 干燥 1 h 后备用。将样品命名为 D0.00, D0.25, D0.50, D0.75, D1.00(对应 BTS 与 KCl 物质的量比分别为 1:0, 1:0.25, 1:0.5, 1:0.75, 1:1)。

### 1.3 结构表征与性能测试

采用 X 射线衍射仪(XRD,  $\text{CuK}\alpha$ , Smart-Lab 型,日本理学)对样品的物相组成进行定性分析,衍射波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ,测量角度为 $10^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描步长 $0.02^\circ$ ,扫描时间 0.5 s。使用场发射扫描电子显微镜(SEM, Regulus-8100 型,日本日立)观察样品表面微观形貌。通过热电性能测量装置(Ulvac-Riko 型,日本真空理工公司)测量样品的 $S$ 和 $\sigma$ ,利用激光热扩散系数测试仪(LFA1000 型,德国林赛斯公司)测量热扩散系数 $\alpha$ 。通过差热分析仪(DSC200PC 型,德国耐驰公司)测出比热容 $C_p$ 。利用阿基米德原理测量样品的密度 $\rho$ 。

热导率 $\kappa$ 计算式为

$$\kappa = \alpha \times C_p \times \rho \quad (1)$$

室温(293 K)下样品的电输运性能使用霍尔效应分析仪(ET9003 型,北京东方晨景)进行测量。样品的孔隙率 $P$ 为

$$P = (1 - \rho/\rho_{\text{th}}) \times 100\% \quad (2)$$

式中 $\rho_{\text{th}}$ 为 BST 晶体的理论密度( $\rho_{\text{th}} = 7.77 \text{ g/cm}^3$ )。

## 2 结果与讨论

图 1 为 2.5 GPa/723 K 条件所合成样品的

XRD 图。由图 1(a)可见,除了 BTS 晶体(JCPDS #50-0954)和 KCl 晶体(JCPDS#75-0296)的衍射峰之外,没有出现其它杂相的衍射峰,表明样品为 BTS-KCl 复合材料。图 1(a)右侧图为 BTS(015)晶面衍射峰和 KCl(200)晶面衍射峰的放大图。随着 KCl 含量的增加,KCl(200)衍射峰强度增强,BTS(015)晶面衍射峰移向高衍射角。这可能是因为在高温高压下,部分 K 原子扩散进入 BTS

晶格中,由于 K 原子半径(2.34 Å)大于 BTS 晶体中 Bi 原子半径(1.7 Å),K 原子部分取代 Bi 原子,造成 BTS 晶面间距减小。图 1(b)为 BTS-KCl 复合材料经过超声水洗后所得到块体样品的 XRD 图。图中只有 BTS 的衍射峰,未观察到任何 KCl 晶体的衍射峰,表明大部分 KCl 晶体在超声水洗过程中已被去除。

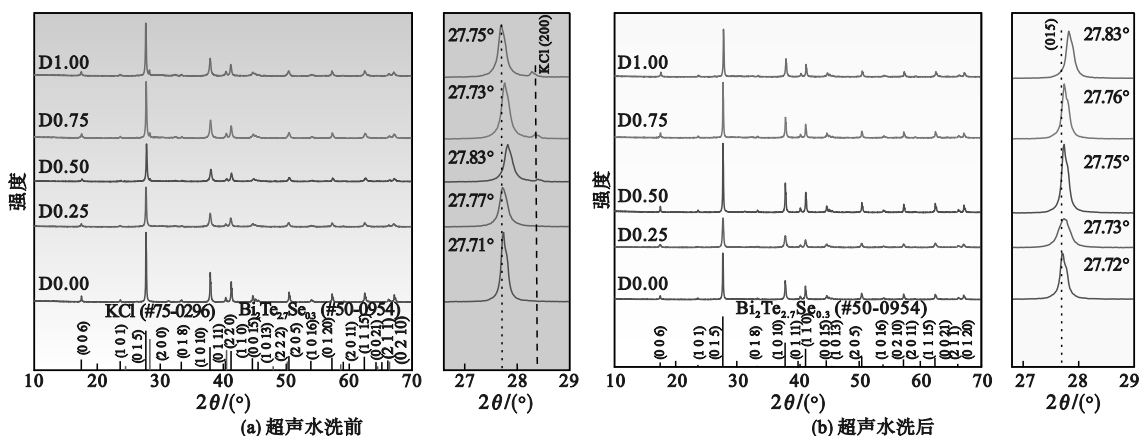


图 1 BTS-KCl 复合材料样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of BTS-KCl composites synthesized

图 2 为 BTS 多孔样品表面微观形貌的 SEM 图。在未添加造孔剂 KCl 制备样品(D0.00)的 SEM 图中,可观察到 BTS 晶体典型的层状结构特征,并且晶粒结合致密,表面孔洞较少,表明样品具有较高的致密度和晶界密度。在掺杂 KCl 制备的 BTS-KCl 复合材料且经超声水洗后获得的多

孔样品 SEM 图中,发现随着 KCl 掺杂量增加,多孔样品中孔洞数量增加,孔径尺寸由几十纳米增大到 2 μm 左右,同时晶粒尺寸不断减小,表明改变造孔剂 KCl 的掺杂量可以有效调控 BTS 多孔材料的孔洞数量和孔径尺寸。孔洞结构能够显著增加声子散射,有效降低多孔材料热导率。

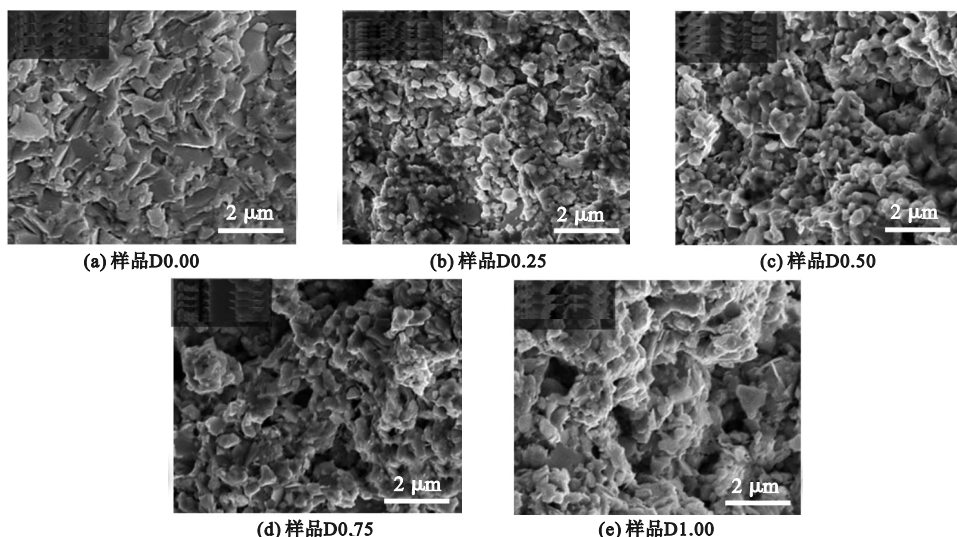


图 2 BTS 多孔样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of porous BTS samples

室温下, BTS 多孔样品的电输运性能和孔隙率测量结果如表 1 所示。表中:  $R_H$  为霍尔系数;  $n$  为载流子浓度;  $\mu$  为载流子迁移率。由表 1 可知,  $R_H$  均为负值, 表明样品是以电子为主要载流子进行传导的 n 型半导体。随着 KCl 掺杂量增加, 样品的  $\sigma$  减小,  $\sigma$  的计算式为

$$\sigma = n \times e \times \mu \quad (3)$$

式中  $e$  为电子电量, 可见  $\sigma$  受  $n$  和  $\mu$  共同影响。随着 KCl 掺杂量增加,  $n$  由  $3.30 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (D0.00) 减小至  $0.83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (D1.00), 降低约 75%, 而  $\mu$  由  $38.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  (D0.00) 提升到

$87.5 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$  (D1.00), 增加 130%, 因此在  $n$  和  $\mu$  共同影响下,  $\sigma$  仅减小约 2%。KCl 掺杂量对  $P$  影响显著, 由 21.3% (D0.00) 提升至 42.0% (D1.00)。因此, 可以推断 BTS 多孔样品的  $\sigma$  不断减小是由  $P$  增大所致。

BTS 多孔样品的  $n$  随 KCl 掺杂量增加而降低, 可归因于部分  $\text{K}^+$  取代了 BTS 晶体中的  $\text{Bi}^{3+}$  后形成了  $\text{K}_{\text{Bi}}^{\times}$  替位缺陷, 使得样品中的电子浓度降低。同时  $n$  减小也使得多孔样品  $\mu$  和  $|S|$  不断增大。

表 1 室温下多孔样品的电输运性能和孔隙率

Table 1 Electrical transport properties and porosity of the samples at room temperature

样品	$\sigma/$ ( $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	$R_H/$ ( $10^{-2} \text{ cm}^3\cdot\text{C}^{-1}$ )	$n/$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$\mu/$ ( $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$S/$ ( $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ )	$\rho/$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$P/$ %
D0.00	2.01	-1.89	3.30	38.1	-78.5	6.11	21.3
D0.25	1.46	-3.45	1.81	50.6	-88.6	5.32	31.5
D0.50	1.37	-4.73	1.32	64.7	-90.6	5.24	32.6
D0.75	1.25	-6.13	1.02	76.8	-92.6	4.82	38.0
D1.00	1.17	-7.53	0.83	87.5	-96.5	4.51	42.0

不同温度下 BTS 多孔样品电输运性能的变化如图 3 所示。由图 3(a) 可知, 在 293 ~ 493 K 温度区间内, 多孔样品的  $\sigma$  随温度升高而不断下降, 呈现出高度类金属的半导体特性。相同温度下, 样品的  $\sigma$  随着 KCl 掺杂量的增加而下降, 这是由于载流子浓度  $n$  降低所导致 (如表 1)。

BTS 多孔样品的  $S$  随温度的变化如图 3(b) 所示。多孔样品的  $S$  均为负值, 表明样品具有 n 型半导体特性。随着温度升高,  $|S|$  不断增加, 如样品 D0.00 的  $|S|$  由  $78.5 \mu\text{V}/\text{K}$  (293 K) 增加到  $117.2 \mu\text{V}/\text{K}$  (493 K)。  $S$  的计算式为

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (4)$$

式中:  $k_B$  为玻尔兹曼常数;  $h$  为普朗克常数;  $m_d^*$  为载流子态密度有效质量。由式 (4) 可知载流子浓度  $n$  是影响  $|S|$  值的主要因素。在高温下窄带隙半导体 BTS 的本征激发造成空穴浓度增加, 电子浓度减少, 因此  $|S|$  值增大。随着 KCl 掺杂量的增加, 多孔样品的  $|S|$  不断增大, 如 453 K 时,  $|S|$  由  $135 \mu\text{V}/\text{K}$  (D0.25) 增加到  $149 \mu\text{V}/\text{K}$  (D1.00)。这是由于增加  $\text{K}_{\text{Bi}}^{\times}$  替位缺陷引起样品中的电子载流子浓度  $n$  降低所致。

BTS 多孔样品的功率因子 ( $PF = S^2\sigma$ ) 随温度的变化如图 3(c) 所示。样品 D0.00 在 493 K 时

的  $PF$  值达到最高。随着 KCl 掺杂量增加, 样品的  $PF$  值略有下降, 这是由于孔隙率  $P$  增大引起的  $\sigma$  减小所致。BTS 多孔样品  $PF$  值随孔隙率增大的轻微变化表明, 多孔材料的电输运性能没有出现显著劣化, 但热学性能有望获得显著提升, 仍然有利于获得高性能的热电材料。

材料的热导率  $\kappa$  由晶格热导率  $\kappa_l$ 、电子热导率  $\kappa_e$  和双极热导率  $\kappa_b$  组成。考虑到双极效应一般发生在本征激发以后, 低温区可忽略  $\kappa_b$  的影响, 因此  $\kappa_l$  可通过  $\kappa$  减去  $\kappa_e$  得到<sup>[16]</sup>。其中  $\kappa_e$  的计算式为

$$\kappa_e = L \times \sigma \times T \quad (5)$$

式中  $L$  为洛伦兹常数, 其计算式为

$$L = 1.5 + \exp(-|S|/116) \quad (6)$$

经计算  $L$  值为  $1.6 \times 10^8 \text{ V}^{-2} \text{ K}^{-2}$ <sup>[17]</sup>。通过式 (5) 和式 (6), 并结合测量数据, 计算得到不同温度下 BTS 多孔样品的晶格热导率和电子热导率。

BTS 多孔样品热输运性能随温度的变化如图 4 所示。由图 4(a) 可见, 在 293 ~ 493 K 温区内, 多孔样品的热导率  $\kappa$  呈现先缓慢下降后单调上升的变化趋势。在低温区 (293 ~ 333 K) 本征激发不明显, 声子的倒逆散射增强使得晶格热导率  $\kappa_l$  降低 (图 4(b)), 同时声子对载流子的散射作用增强

使  $\kappa_e$  降低(图 4(c)),最终引起材料的  $\kappa$  降低。在高温区(333 ~493 K),窄带隙半导体出现本征

激发使双极热导率  $\kappa_b$  增加,进而使得  $\kappa$  随温度增加而增大。

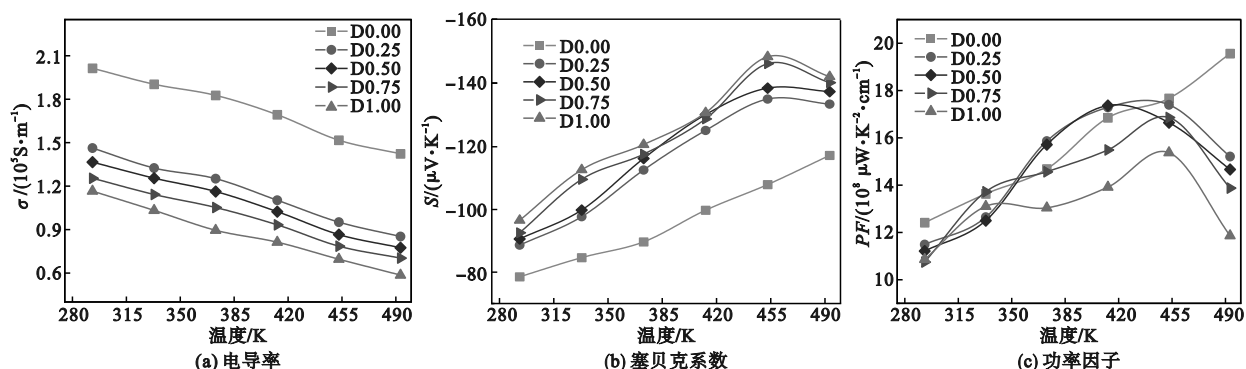


图 3 不同温度下 BTS 多孔样品的电输运性能

Fig. 3 Electrical transport properties of porous BST samples at different temperatures

随着 KCl 掺杂量的增大,多孔样品的  $\kappa$  显著下降(图 4(a)),这主要归因于孔隙率的增大。研究报道, BTS 材料中平均自由程(MFP)小于 90 nm 的声子贡献了 90% 的晶格热导率<sup>[18]</sup>。SEM 图中观察到多孔样品中孔洞的几何尺寸分布在几十纳米到几微米之间(图 2),与声子的 MFP(几十到几百纳米,300 K)相接近,由于声子在孔洞边界处会产生强烈散射,从而使多孔样品的  $\kappa_l$  显著降

低(图 4(b))。在 333 K 时,样品 D0.75 ( $P = 38.0\%$ )具有最低  $\kappa_l$  (0.071  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ),比样品 D0.00 ( $P = 21.3\%$ )的  $\kappa_l$  (0.266  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )降低约 73%;而在 493 K 时,样品 D1.00 ( $P = 42.0\%$ )的  $\kappa_l$  (0.628  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ),比样品 D0.00 的  $\kappa_l$  (1.437  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )减小 56%。这说明孔洞结构能够显著降低热电材料的热导率。

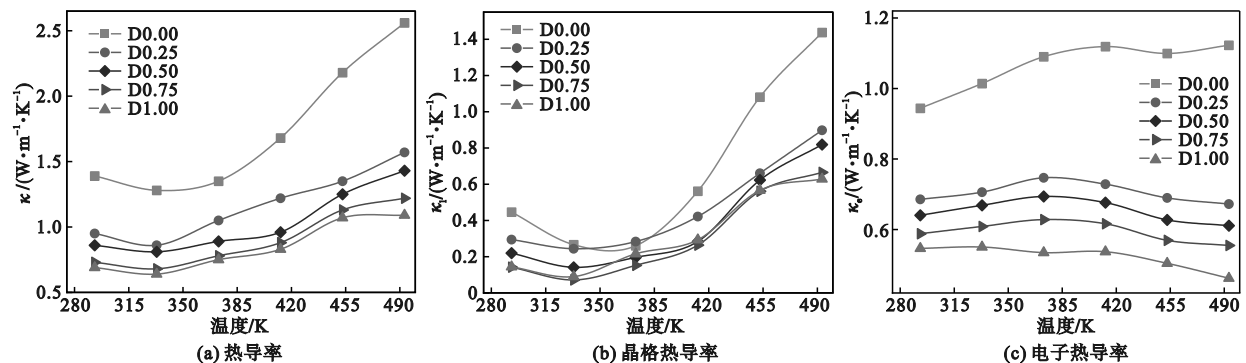


图 4 不同温度下 BTS 多孔样品的热输运性能

Fig. 4 Thermal transport properties of porous BST samples at different temperatures

利用高温高压合成方法制备出 BTS 高致密块体材料,可以保证材料具有优良的电输运性能,通过添加造孔剂在 BTS 基体内构造出纳米-亚微米孔洞结构,能够显著降低  $\kappa_l$ ,最终获得具有较高  $zT$  值的多孔样品。

图 5 所示为不同温度下 BTS 多孔样品的  $zT$  值。在 293 ~493 K 温区内,样品  $zT$  值随温度升高均呈现先升高再下降的变化趋势。在 413 K 时,孔隙率为 32.6% 的样品 D0.50 获得最高  $zT$  值 (0.75),相比样品 D0.00 ( $P = 21.3\%$ ) 在相同温度下  $zT$  值 (0.41) 提高约 83%。这是由于在 413 K 时样品 D0.50 的  $\sigma$  没有出现严重劣化,同

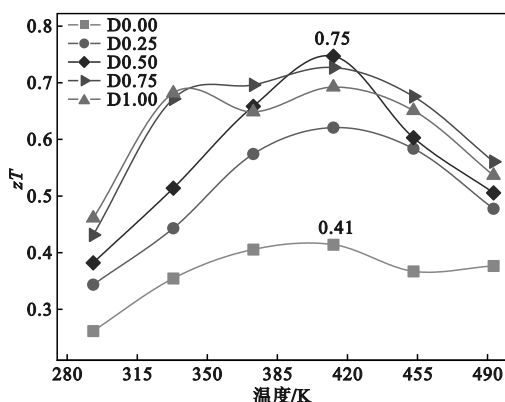


图 5 BTS 多孔样品  $zT$  值随温度的变化关系  
Fig. 5 The relationship of  $zT$  values of porous BST samples and temperature

时具有较高的  $S$ , 因而获得较高的  $PF$  (图3), 表明样品具有优异的电输运性能, 并且由于大量孔洞结构对声子产生强烈散射, 因而  $\kappa_1$  显著降低, 最终获得较好的热电性能。

### 3 结论

本文在高压高温条件下制备出 n 型 BTS-KCl 致密块体材料, 通过超声水洗去除 KCl 颗粒后, 在基体中构造出纳米-亚微米的孔洞结构, 进而获得 BTS 多孔块体材料, 并得出如下结论。

1) BTS 多孔样品的电输运性能没有出现严重劣化, 同时  $K_{Bi}^{xx}$  替位缺陷浓度增大引起电子载流子浓度  $n$  降低, 导致塞贝克系数绝对值增加, 因而功率因子获得提升。

2) 孔洞结构对声子散射作用的增强使得多孔样品的热导率显著降低, 孔隙率为 32.6% 的多孔样品 D0.50 在 413 K 时获得最优  $zT$  值 (0.75), 相较样品 D0.00 在相同温度下的  $zT$  值 (0.41) 提高了 83%, 表明引入多孔结构可有效提升热电材料的  $zT$  值。

本研究对其他高性能多孔热电材料的设计与开发具有参考意义。

#### 参考文献 (References):

[1] BU Z L, ZHANG X Y, HU Y X, et al. A record thermoelectric efficiency in tellurium-free modules for low-grade waste heat recovery [J]. *Nature Communications*, 2022, 13 (1): 237.

[2] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design; from materials and structures to devices [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120 (15): 7399–7515.

[3] ZHANG M, GAO Z H, LOU Q H, et al. Achieving high carrier mobility and thermal stability in plainified rhombohedral GeTe thermoelectric materials with  $zT > 2$  [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34 (6): 2307864.

[4] LIU M, LI W, PEI Y Z. Screening metal diffusion barriers for thermoelectric  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  [J]. *Science China Materials*, 2024, 67 (1): 289–294.

[5] KIM S I, LEE K H, MUN H A, et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics [J]. *Science*, 2015, 348 (6230): 109–114.

[6] CHEN C L, WANG T H, YU Z G, et al. Modulation doping enables ultrahigh power factor and thermoelectric ZT in n-type  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  [J]. *Advanced Science*, 2022, 9 (20): e2201353.

[7] WEI Y Q, LI J W, ZHANG D L, et al. Phase-dependent microstructure modification leads to high thermoelectric performance in n-type layered  $SnSe_2$  [J]. *Acta Materialia*, 2024, 263: 119504.

[8] PEI Y Z, SHI X Y, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics [J]. *Nature*, 2011, 473: 66–69.

[9] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y S, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals [J]. *Nature*, 2014, 508 (7496): 373–377.

[10] JIANG Y L, DONG J F, ZHUANG H L, et al. Evolution of defect structures leading to high ZT in GeTe-based thermoelectric materials [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 6087.

[11] ZHANG Q, LIN Y J, LIN N, et al. Enhancing the room temperature thermoelectric performance of n-type Bismuth-telluride-based polycrystalline materials by low-angle grain boundaries [J]. *Materials Today Physics*, 2022, 22: 100573.

[12] EL-MAKATY F M, AHMED H K, YOUSSEF K M. Review: the effect of different nanofiller materials on the thermoelectric behavior of bismuth telluride [J]. *Materials & Design*, 2021, 209: 109974.

[13] GUO X, JIA X P, JIE K K, et al. Thermoelectric transport properties and crystal growth of  $BiSbTe_3$  bulk materials produced by a unique high-pressure synthesis [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15: 7236–7242.

[14] LI M, ZHAO H, QU X H, et al. Enhanced thermoelectric performance of n-type  $Bi_2(Se,Te)_3$  bulk nanocomposites through Ti doping [J]. *Ceramics International*, 2024, 50: 16301–16308.

[15] 徐波, 蔡博文. 高压技术在热电材料研究中的应用 [J]. *西华大学学报 (自然科学版)*, 2018, 37 (4): 48–57.

XU B, CAI B W. High pressure technique in thermoelectric materials [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)*, 2018, 37 (4): 48–57. (in Chinese)

[16] CAI F G, CHEN X, YUAN G C, et al. Sulfur simultaneously act as pore-forming agent and doping agent to improve the thermoelectric properties of  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 819: 153384.

[17] DENG R G, SU X L, ZHENG Z, et al. Thermal conductivity in  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_{3+x}$  and the role of dense dislocation arrays at grain boundaries [J]. *Science Advances*, 2018, 4 (6): eaar5606.

[18] FANG T, LI X, HU C L, et al. Complex band structures and lattice dynamics of  $Bi_2Te_3$ -based compounds and solid solutions [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29 (28): 1900677.

(责任编辑: 徐淑姣)