



晶界热电材料: 热电参数调控策略及研究进展

李雨欣, 何文科*

电子科技大学基础与前沿研究院, 成都 610500

* 联系人, E-mail: hewenke@uestc.edu.cn

2024-07-18 收稿, 2024-08-19 修回, 2024-08-22 接受, 2024-08-23 网络版发表

国家自然科学基金(22205032)、中国科协“青年托举人才工程”(2022QNRC001)和电子科技大学“百人计划”资助

摘要 多晶热电材料中, 晶界作为各类缺陷形成以及调控的重要场所, 在热电输运中扮演着重要角色. 本文系统阐述了晶界处不同缺陷对电子和声子的影响及其作用机制, 并系统地总结了基于晶界调控实现热电参数提升及协同优化的有效策略. 首先, 通过分析晶界对载流子输运的积极作用, 分别阐释了晶界处动态掺杂调控载流子浓度, 晶界相结构(导电通道、高介电常数相、晶界角度、能带对齐)优化载流子迁移率, 以及界面能量过滤效应增强Seebeck系数的有效机制. 然后, 通过分析晶界对声子输运的阻碍作用, 分别归纳了晶界处本征相(晶粒细化)和非本征相(纳米第二相)结构对声子散射的增强机制. 此外, 通过分析晶界处载流子和声子的解耦机制, 提出实现热电输运性能协同优化的有效方法(如优化晶粒尺寸、引入共格或半共格第二相等). 最后, 指出通过深入理解晶界微观机制、高效设计晶界结构、解耦调控电声输运, 建立微观结构-晶界调控-热电性能之间的构效关系, 为未来高效晶界热电材料的研发提供理论和实验基础.

关键词 热电材料, 晶界工程, 载流子, 声子, 迁移率

热电材料可直接实现热能与电能的相互转换, 在发电和制冷方面有着极其重要的应用^[1]. 其转换效率正相关于无量纲热电性能优值 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}})$, 其中 S 、 σ 、 T 、 κ_{lat} 、 κ_{ele} 分别表示Seebeck系数(温差电动势)、电导率、绝对温度、晶格热导率和电子热导率, 而电子热导率和晶格热导率的总和构成了总热导率(κ_{tot})^[2,3]. 可以看出, 优异的热电材料需同时具备高的电输运性能(功率因子, $PF = S^2 \sigma$)和低的热导率 κ_{tot} . 然而, 热电参数之间相互耦合且彼此制约, 如何解耦一直是热电领域研究的重点课题. 经过科研人员的不断深耕, 热电材料的研究取得了飞速的进展, 同时也发展出新的材料制备技术以及新的理论和性能优化策略, 如以拓扑材料和二维材料为代表的新型材料^[4,5], 以及能带工程^[6]、多尺度声子散射^[7,8]、晶界工程^[9~11]等优化

方法.

多晶体是材料中最普遍存在的晶体形式, 它是由许多杂乱无章排列的小晶粒组成, 而不同取向晶粒之间形成晶界. 晶界是材料中最常见的微观组织或缺陷之一, 它的存在会显著改变载流子(电子或空穴)和声子的输运行为, 从而影响材料的热电性能. 因此, 理解并调控晶界处载流子和声子的输运对改善多晶材料的热电性能至关重要. 首先, 晶界是各类缺陷的聚集处, 会对载流子输运产生不利影响, 从而抑制电输运. 最直观的影响是晶界对载流子的散射, 可分为晶界散射和势垒散射^[12]. 晶界散射是由于晶界处存在不规则原子排列和高密度缺陷, 导致载流子散射, 降低载流子的迁移率. 势垒散射归因于晶界处存在较高的势垒, 增加载流子的散射概率, 降低电导率. 此外, 晶界处的陷阱效应

引用格式: 李雨欣, 何文科. 晶界热电材料: 热电参数调控策略及研究进展. 科学通报, 2025, 70: 624–635

Li Y X, He W K. Thermoelectric materials with grain boundary: Strategies to parameters (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 624–635, doi: 10.1360/TB-2024-0783

和耗尽区效应也会阻碍载流子的输运,它们可分别用俘获态模型^[13]和两相模型^[14]来进行解释。俘获态模型认为,由于晶界处存在大量缺陷且易产生极化,从而形成陷阱俘获载流子,减少自由载流子的数量,降低电导率。它们在俘获载流子后会带电,在晶界处产生势垒,进一步阻碍载流子的迁移。两相模型是将晶粒与晶界视为不同的两相,由于晶界处缺陷和杂质会俘获载流子,导致浓度降低,形成耗尽区。该区域内会存在电场,阻碍载流子的自由运动,从而增加其迁移阻力。另一方面,晶界同时也可以作为声子的重要散射中心,有助于阻碍热输运^[7]。因为声子在晶界处会发生散射,改变其传播方向和能量,导致声子传输路径发生变化而增加热阻,降低材料的热导率。此外,晶界处的原子不规则排列可能会形成局域声子态,从而对声子的传输形成额外的阻碍^[15]。综上,在多晶材料中,晶界对载流子和声子的输运影响是复杂而重要的。理解晶界处的电声输运机制,发展晶界调控策略是优化提升材料热电性能的关键前提,对多晶热电材料的基础研究和应用发展具有重要的科学意义。

本文重点聚焦晶界处微观结构对载流子和声子的影响行为,系统总结了基于晶界工程调控热电输运参数的有效策略,如图1所示。首先,通过分析晶界处载流子的输运行为,探索实现电输运性能优化的有效机制,

提出了实现载流子浓度调控、迁移率优化以及Seebeck系数增强的策略方法:如晶界处引入温度依赖的掺杂剂实现宽温域内载流子的动态调控,引入晶界相(导电通道、高介电常数相和与基体能带对齐第二相)降低晶界势垒或调控晶界角度(低角度晶界)实现载流子迁移率的优化,以及设计晶界势垒实现能量过滤提升Seebeck系数。然后,通过分析晶界处声子的输运行为,探索阻碍热输运的有效散射机制,提出细化晶粒和引入纳米第二相的有效策略提升晶界密度,增强声子散射,实现晶格热导率的降低。此外,综合分析晶界处载流子和声子输运行为,探索电声输运解耦的有效机制,发展出了优化晶粒尺寸、引入共格或半共格第二相等协同优化热电输运的有效方法。最后,重点强调了晶界处微观结构对载流子和声子输运优化的积极作用。进一步提出基于晶界调控,结合微观结构表征模拟、组织成分调控设计和电声输运协同优化,可以显著提高多晶材料的整体热电性能,从而建立微观结构与输运性能之间的构效关系,为未来的热电材料设计和优化提供重要的理论和实验基础。

1 晶界处载流子的输运机制与调控策略

一般而言,晶界的存在会抑制载流子输运,从而恶化材料的电输运性能。然而研究发现,晶界不仅可以作

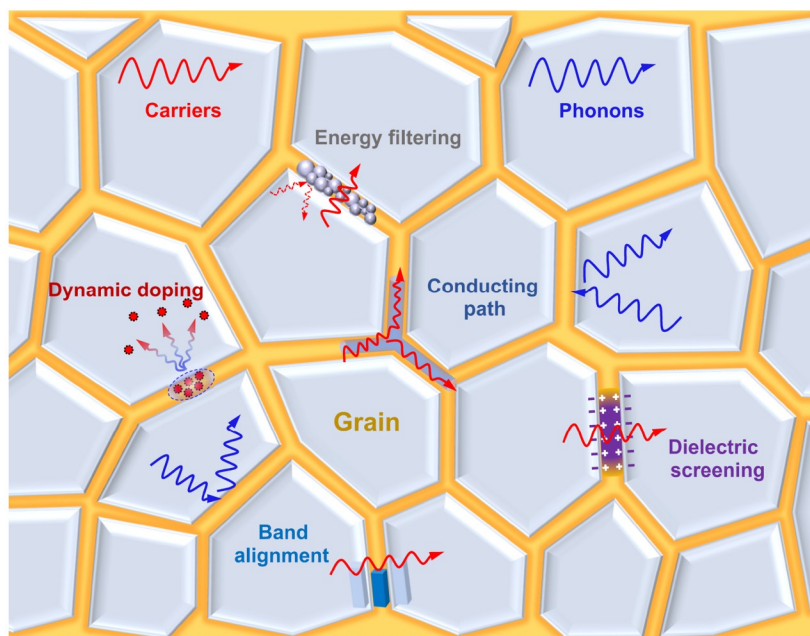


图1 (网络版彩色)晶界调控策略(动态掺杂、导电通道、介电屏蔽、能带对齐和能量过滤)对载流子和声子输运的优化

Figure 1 (Color online) Grain boundary regulation strategies (dynamic doping, conducting path, dielectric screening, band alignment and energy filtering) optimize carrier and phonon transport

为杂质原子的偏聚地,也可以作为载流子快速传输的通道.所以,通过挖掘晶界的特殊优势,趋利避害,使其成为载流子运输和调控的重要场所,将会对材料的电输运优化发挥非常重要的作用.下面将重点围绕晶界处载流子的特殊输运行为,分析并总结晶界对电输运参数(载流子浓度、迁移率和Seebeck系数)的影响及优化策略.

1.1 载流子的动态调控

在热电材料中,如果载流子浓度随温度的变化符合 $n^* \sim (m^* T)^{3/2}$ 规律,即可实现载流子浓度的动态优化,从而在整个温区实现电输运性能最大限度的提升^[16].但是,传统的掺杂方式属于异价原子的晶格取代,一般对温度变化不敏感,即载流子浓度并不随温度变化,性能提升有限.所以,晶界可作为额外载流子的补充场所,如果随温度上升,温度敏感原子进一步固溶进晶格,可实现载流子浓度的动态提升.因此,需选择特殊的掺杂剂使杂质原子在低温下于晶界处富集形成第二相,并随温度升高而溶解进基质,从而实现载流子的动态调控,如图2(a)所示^[17].

例如,在PbTe中加入过量掺杂剂Ag,其会以 Ag_2Te 第二相的形式存在于晶界处.随着温度升高,Ag的固溶度会随着温度变化,随即溶解进入PbTe基体中^[18].因此,通过温度驱动晶界处掺杂剂Ag的动态掺杂,可实现载流子浓度随温度的增加而上升(图2(b)).同样地,将 Ag_2Te 作为次生相加入 $\text{Pb}_{0.975}\text{Cr}_{0.025}\text{Te}$ 基体中,随着温度升高逐渐固溶进基体,使载流子浓度实现动态优化^[19].进一步的研究表明,Ag原子在室温下易富集于晶界并形成位错^[20].采用Ag/Bi共同掺杂的方式,Yu等人^[20]在PbTe样品中实现了载流子浓度的优化.该实验结果与理论模型计算的最优化载流子浓度 n_{opt} 相近,如图2(b)中插图所示.除Ag元素外,Cu元素也具有动态掺杂的效果,可实现载流子浓度的动态优化^[21].所以,通过在晶界处富集温度敏感元素来动态调控材料在整个温区内的载流子浓度是行之有效的,能够实现ZT值的整体提升(图2(c)).

1.2 迁移率的优化

晶界处的能量势垒较高,会严重散射载流子阻碍其传输,从而导致载流子迁移率的大幅下降.大多数高

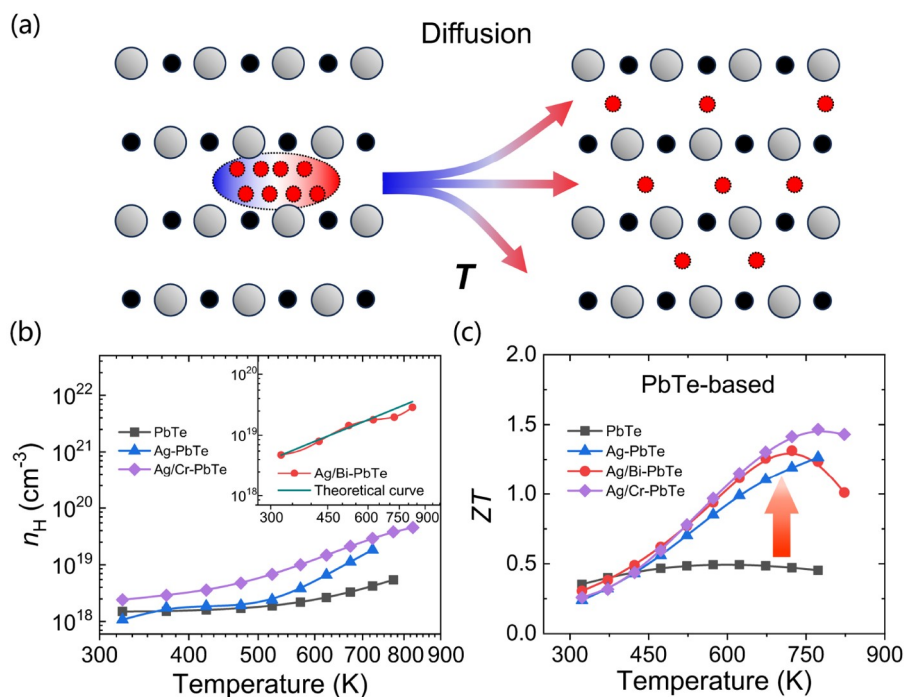


图2 (网络版彩色)晶界调控优化载流子浓度. (a) 晶界处动态掺杂示意图^[17]; (b) PbTe基材料载流子浓度, 插图为Ag/Bi-PbTe样品的载流子浓度 n_H 和理论优化浓度 n_{opt} 对比^[18-20]; (c) ZT值^[18-20]

Figure 2 (Color online) Improving carrier concentration through grain boundary regulation. (a) Schematic diagram of dynamic doping at grain boundaries^[17]. (b) Carrier concentration of PbTe-based materials. The inset shows the comparison between carrier concentration n_H and theoretical optimal carrier concentration n_{opt} of Ag/Bi-PbTe sample^[18-20]. (c) ZT value^[18-20]

性能热电材料为重掺杂半导体, 其晶界势垒可表示为 $E_b = e^2 Q_t^2 / (8Ne)$, 其中 e 是载流子电荷、 Q_t 是俘获态密度、 N 是电离杂质原子的浓度, ϵ 是介电常数^[12]. 因此, 在晶界处可以通过一些有效策略减小 Q_t 或增大 ϵ 以降低 E_b , 达到提高载流子迁移率的目的.

如图3(a)所示, 在晶界处引入高电导相可有效降低 Q_t , 并成为载流子快速运输通道, 使得载流子沿晶界传输, 提高迁移率. Ruben等人^[22]采用Fe修饰TiCoSb合金的晶界, 此时晶界为高电导相并参与运输, 形成导电的快速通道, 从而大大提升了载流子迁移率. 随后, Li等人^[23]以 $Mg_3(Sb, Bi)_2$ 为基体, 加入高电导的金属夹杂物(Nb或Ta)降低 E_b , 促进了载流子输运, 室温下迁移率提升近16%, 功率因子提升23%. 此外, 如果晶界处第二相的 ϵ 较大(高介电常数相), 会产生强的介电屏蔽效应, 能有效地防止载流子被缺陷散射或捕获, 使其受空间电荷区的影响较小, 从而产生较小的 E_b . Slade等人^[24]通过第一性原理计算发现, PbQ ($Q = S, Se, Te$) 中大的介电常数会产生强的介电屏蔽效应. 但如果在具有高介电常数的PbSe中掺入介电常数较低的NaSbSe₂, E_b 从18 meV迅速增加到84 meV, 热激发效应显著增加而阻碍载流子迁移. 随后, Liao等人^[25]通过在低 ϵ 的Ag₂Se基体

中引入高 ϵ 的TiO₂纳米相修饰晶界来降低 E_b , 实现载流子快速传输, 从而显著提高迁移率和功率因子.

此外, 晶界的角度也会影响 ϵ . 高角度晶界由于存在明显的佩尔斯畸变, 使得晶体中共价键坍塌而导致 ϵ 减小, 增大晶界影响区(图3(b))^[26]; 而低角度晶界由平行的位错组成, 产生的畸变及影响区较小, 可降低 E_b 而提升迁移率. Wu等人^[26]通过实验研究发现, 载流子在晶界处的散射强度取决于其取向角 θ , 晶界势垒高度 E_b 会随着其取向从低角度到高角度而显著增加. Kim等人^[27]采用液相烧结工艺, 在Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃合金的低能晶界处产生周期性位错. 这种低能量、半共格的低角度晶界可以提升晶界处的介电常数, 降低载流子散射, 其迁移率相较于放电等离子烧结(spark plasma sintering, SPS)样品提高了47%, 室温下功率因子达到 $43.5 \mu W cm^{-1} K^{-2}$.

另一方面, 如果晶界处引入的第二相(晶界相)与基体相的能带结构匹配, 即能带偏移量较小时(能带对齐), 载流子可在两种不同相之间实现有效传输来优化迁移率, 如图3(c)所示^[28]. Biswas等人^[29]通过在PbTe基体中析出SrTe纳米第二相, 将其迁移率从 $330 cm^2 V^{-1} s^{-1}$ 提高至 $500 cm^2 V^{-1} s^{-1}$. 随后, Zhao等

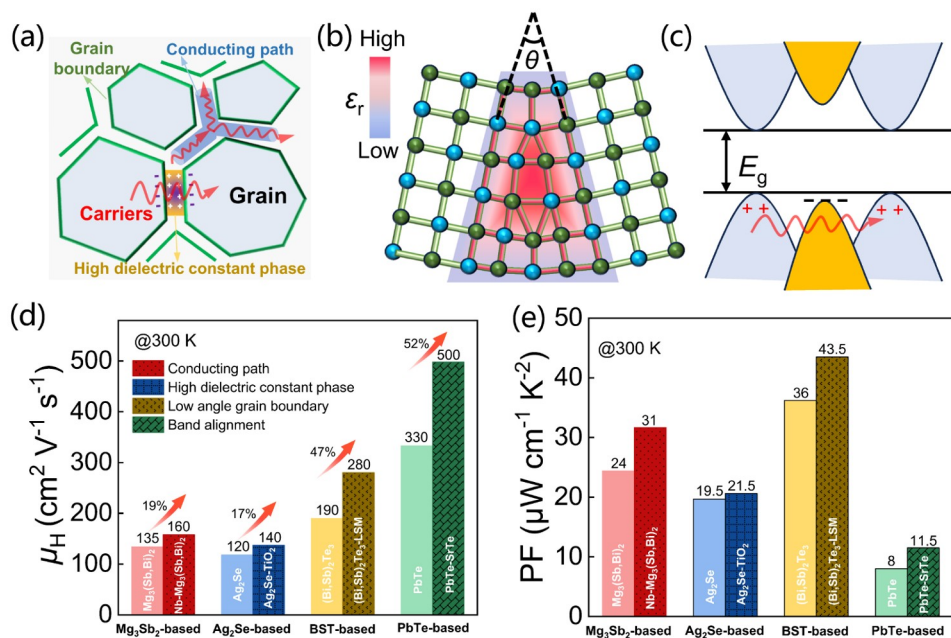


图3 (网络版彩色)晶界调控优化载流子迁移率. (a) 导电通道和高介电常数相; (b) 高角度晶界附近介电常数分布^[26]; (c) 能带对齐^[28]; (d) 载流子迁移率优化前后比较^[23,25,27,29]; (e) 功率因子优化前后比较^[23,25,27,29]

Figure 3 (Color online) Optimizing carrier mobility through grain boundary regulation. (a) Conducting path and high dielectric constant phase; (b) distribution of dielectric constant at high angle grain boundary^[26]; (c) band alignment^[28]; (d) carrier mobility comparison before and after optimization^[23,25,27,29]; (e) power factor comparison before and after optimization^[23,25,27,29]

人^[30]计算了具有NaCl结构的金属硫化物MS (M = Pb, Cd, Zn, Ca, Sr)的能带结构,与PbS基体的能带相比,CdS的能带偏移最小(~ 0.13 eV),载流子能实现最优化迁移.通常,这种引入第二相实现能带对齐方式以降低热导率为前提,同时也可以实现载流子在基体和晶界相之间传输,从而最大限度地减少迁移率和功率因子的恶化.图3(d, e)系统总结了上述4类晶界调控策略对热电材料中载流子迁移率及电输运性能优化的显著成效.

1.3 Seebeck系数的增强

在多晶材料中,晶界可以作为天然的选择性过滤器,只允许具有较高能量的载流子通过,进而限制低能量的载流子.所以,以界面形式引入适当的屏障来限制载流子传输的能量,从而进行能量过滤,可以显著提升Seebeck系数 S .在界面处,具有较高能量的载流子(即平均能量 E 远高于费米能级 E_F 的载流子)会优先通过这些界面,而低能载流子容易被界面散射和反射(图4(a)).此时,界面两侧载流子的平均能量差(即 $\langle E - E_F \rangle$)会增大,由于Seebeck系数与这一能量差成正比,导致Seebeck系数的增强. Seebeck系数与这一能量关系的表达式如下^[31]:

$$S = -\frac{3m^*}{2e^2T} \langle E - E_F \rangle, \quad (1)$$

其中, m^* 是载流子的有效质量, e 是电子电荷, $\langle E - E_F \rangle$ 是载流子能量与费米能级 E_F 的平均差值, T 是绝对温度.如果界面屏障使得通过界面的载流子具有更高的平均能量, Seebeck系数 S 会随之增加.

因此,通过界面形式引入适当的屏障进行能量过滤,是实现Seebeck系数增强而提升热电材料性能的有效策略.虽然这种方法会导致电导率的轻微下降,但根

据PF的公式可知($PF = S^2\sigma$),提升的Seebeck系数 S 足以充分补偿电导率 σ 的下降,从而有效提升电输运性能.如图4(b)所示,在TiNiSn合金中,将材料的平均晶粒尺寸减小到6 μm ,增强能量过滤效应,使得Seebeck系数大幅增加^[32].室温下, Seebeck系数的绝对值从 $\sim 100 \mu\text{V K}^{-1}$ 提升至 $\sim 230 \mu\text{V K}^{-1}$,整体功率因子PF提升了近2倍(图4(c)).此外,通过化学合成的方法可以获得纳米尺度的基体和第二相结构,形成屏障选择性地散射特定能量的载流子,增强能量过滤效应.例如,在SnTe基体中引入 Bi_2S_3 纳米第二相,合成 Bi_2S_3 -SnTe纳米复合材料,通过能量过滤效应增加Seebeck系数^[33].在整个温区内, Seebeck系数提升了2~3倍,使得整体功率因子维持在 $20 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 左右.所以,晶界在能量过滤效应中起着关键作用,通过优化晶界的微观结构和化学成分,可以实现对载流子的选择性散射来增强能量过滤效应,进而提高材料的热电输运性能.

近年来,基于晶界工程调控载流子运输的策略被广泛应用于多晶热电材料的电性能优化.表1详细地总结了室温下(晶界散射主导温区)各类热电材料通过不同策略优化后的电输运参数及对应的实验数值.

2 晶界处声子的输运机制与调控策略

在多晶材料中,晶界对声子的作用非常重要.尤其是对于热电材料,声子的散射机制会直接影响材料的热导率和最终热电性能.晶界是声子散射的主要场所之一,它可以减少声子的平均自由程,从而降低材料的热导率.此外,不同频率的声子在晶界处的散射强度不同.低频声子由于波长长,容易在晶界处发生强烈散射,而高频声子由于波长短,较少地受到晶界的影响^[7].所以,通过控制晶界的结构和性质,可以实现对特定频率声子的选择性散射. Callaway^[39]给出声子在散射过程

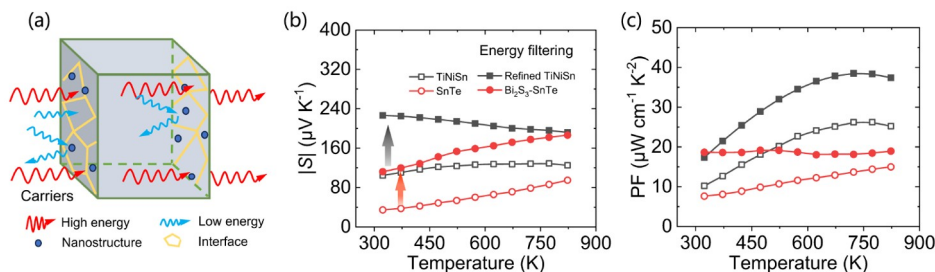


图4 (网络版彩色)晶界调控优化Seebeck系数. (a) 能量过滤; (b) 优化前后Seebeck系数^[32,33]; (c) 优化前后功率因子^[32,33]

Figure 4 (Color online) Enhancing Seebeck coefficient through grain boundary regulation. (a) Schematic diagram of carrier filtering effect; (b) Seebeck coefficient before and after optimization^[32,33]; (c) power factor before and after optimization^[32,33]

表 1 室温下不同策略调控后热电材料的电性能参数^{a)}

Table 1 Electrical parameters of thermoelectric materials at room temperature through different regulation strategies

材料体系	调控策略	载流子浓度 n_H (cm^{-3})	载流子迁移率 μ_H ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	电导率 σ (S cm^{-1})	Seebeck系数 S ($\mu\text{V K}^{-1}$)	功率因子PF ($\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$)	加权迁移率 μ_w ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	文献
Ag-PbTe	动态掺杂	1×10^{18}	758	120	-300	10.8	-	[18]
Ag/Bi-PbTe		5×10^{18}	530	393.5	-210	17.4	-	[20]
Cu/Se-PbTe		2×10^{19}	660	2000	84	14.1	-	[34]
Fe-TiCoSb	导电通道	-	-	317.5	-110	4	44	[22]
Pt-NbCoSn		3×10^{19}	158.4	741.4	-204.4	31.7	361.6	[23]
Nb-Mg ₃ (Sb, Bi) ₂		-	-	13.5	118.2	0.2	242.5	[35]
Ga-GeTe		-	-	751.1	146	16.1	108.6	[36]
TiO ₂ -Ag ₂ Se	介电屏蔽	4.5×10^{18}	137	822.0	-158.5	20.6	229.3	[25]
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	低角度晶界	1.8×10^{19}	380.7	922.8	217.1	43.5	-	[27]
Ag/Cl-Bi ₂ S ₃		-	49.8	283.8	-122.3	4.3	45.9	[37]
SrTe-PbTe	能带对齐	-	360	2500	60	10	-	[29]
ZnS-PbS		4.7×10^{19}	93	708	70	3.4	-	[30]
CdS-PbS		4.7×10^{19}	130	987	51	2.6	-	[30]
PbTe/Sn-PbS		6×10^{19}	150	1500	-70	7	120.4	[38]
TiNiSn	能量过滤	1.7×10^{20}	12.2	372	-210.4	16.5	176	[32]
Bi ₂ S ₃ -SnTe		3.8×10^{19}	256.2	1300	112.5	18.5	-	[33]

a) “-”表示未报道该项数据

中宏观晶格热导率 κ_{lat} 与总弛豫时间 τ_c 的关系式为

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c(x, T) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2)$$

其中, v 、 θ_D 、 τ_c 分别表示声子群速度、德拜温度与声子弛豫时间. 一般而言, 声子群速度和德拜温度是材料本征晶体结构性质的体现. 而在多晶材料中, 晶界弛豫时间 τ_B 是构成声子总弛豫时间 τ_c 的重要部分, 所以通过增强晶界对声子输运的抑制作用缩短弛豫时间可以降低晶格热导率. 晶界弛豫时间 $\tau_B = d/v$, 与晶粒尺寸 d 成正比^[40]. 因此, 晶粒越小, 晶界越多(高密度晶界), 散射越频繁, 弛豫时间越短. 目前增加晶界密度的方式大致可分为本征和非本征的晶相调控, 即本征相的晶粒细化 and 引入非本征的纳米结构相.

对于块体热电材料, 可通过高能球磨和增加球磨时间制备出纳米尺度的本征相晶粒. 图5(a, b)展示了经过不同球磨时间后Y掺杂的BiCuSeO(BYCSO)样品的晶粒形貌^[41]. 相比于8 h球磨后的样品, 更长的球磨时间(20 h)使得晶粒细化更明显. 通过晶粒尺寸的统计, 球磨时间更长的BYCSO样品平均晶粒尺寸更小, κ_{lat} 也随之降低, 说明高密度晶界对声子的散射更强(图5(c)). 图5(c)中的插图展示了晶粒细化前后的BYCSO^[41]和

Mg₃Sb₂基^[42]热电材料的 κ_{lat} 随温度变化的趋势, 它们的 κ_{lat} 在整个温度范围内均得到显著降低. 除了自身晶粒细化增加晶界密度外, 引入弥散分布于晶界的额外纳米第二相也可以有效增加其密度. 如图5(d)所示, 在主相 α 中固溶 β 相, 当 β 超过其在 α 中的固溶极限时, 随着温度降低就会析出纳米结构相. 通过成核生长, 其尺寸可达几纳米到几百纳米不等, 从而形成多重尺度的声子散射源. 例如, Tian等人^[43]采用化学镀的方法, 在SnTe表面镀上少量Ag, 经过SPS后, 部分Ag固溶进入SnTe基体中填补Sn空位, 剩余的Ag析出形成了沉淀相, 其尺寸分布从纳米级到微米级(图5(e)). 多尺度的Ag/SnTe界面会对声子产生强烈散射, 从而有效降低晶格热导率. 如图5(f)所示, 室温下 κ_{lat} 从 $3.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 降至 $2.4 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$, 高温下降至最低 $0.62 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$. 此外, 也可以通过直接引入额外第二相纳米颗粒制备成复合材料, 达到降低晶格热导率的目的. Wen等人^[44]通过在Co₄Sb_{11.5}Te_{0.5}基体中直接加入纳米TiN, 增强晶界处的声子散射, 室温下 κ_{lat} 得到了显著降低. 所以, 通过细化晶粒、晶界修饰(如纳米结构化、掺杂)等界面工程可以调控晶界的结构和性质, 进而增强声子的散射效应, 为降低热电材料晶格热导率提供了有效途径.

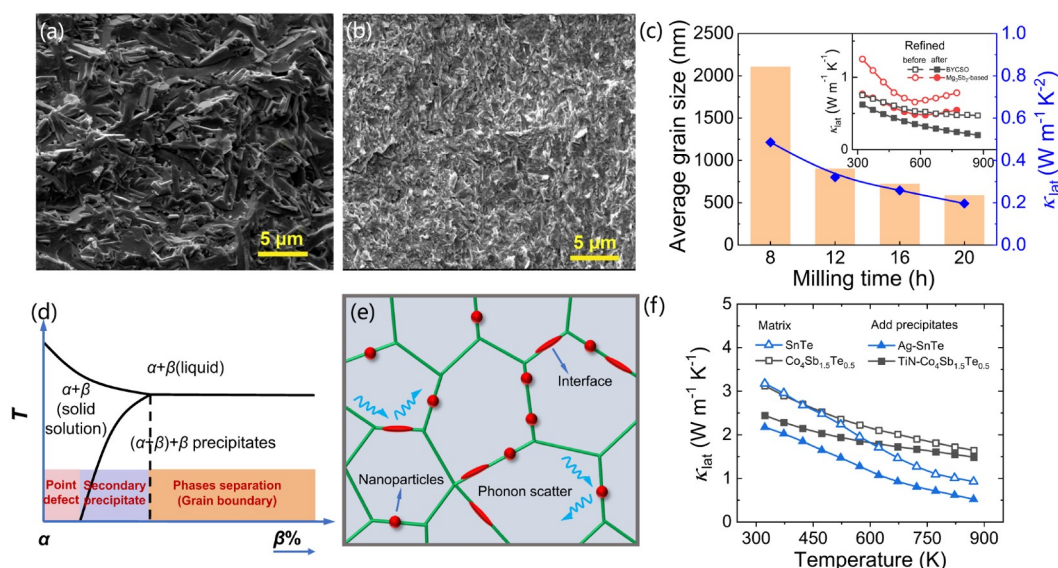


图 5 (网络版彩色)晶界调控优化晶格热导率 κ_{lat} . (a) 球磨8 h和(b) 20 h后BYCSO的扫描电子显微镜图像^[41], Copyright © 2020, Springer Science Business Media, LLC, part of Springer Nature; (c) 不同球磨时间对应的平均晶粒尺寸和 κ_{lat} , 插图为晶粒细化前后BYCSO^[41]及Mg₃Sb₂^[42]的 κ_{lat} ; (d) β 相在 α 相中的相图; (e) 不同尺度的Ag沉淀对声子的散射^[43]; (f) 加入第二相沉淀前后SnTe^[43]和Co₄Sb_{1.5}Te_{0.5}^[44]的 κ_{lat} . **Figure 5** (Color online) Reducing κ_{lat} through grain boundary regulation. Scanning electron microscope (SEM) images of BYCSO^[41] after (a) 8 h and (b) 20 h ball-milling, Copyright © 2020, Springer Science Business Media, LLC, part of Springer Nature; (c) average grain size and κ_{lat} of BYCSO after different ball-milling times, and the inset shows the κ_{lat} of BYCSO^[41] and Mg₃Sb₂^[42] before and after grain refinement; (d) phase diagram of β dissolved in α ; (e) different scaled Ag precipitates scattering phonons^[43]; (f) κ_{lat} of SnTe^[43] and Co₄Sb_{1.5}Te_{0.5}^[44] before and after adding second-phase precipitation

3 晶界处载流子和声子的协同机制与优化策略

由于电声耦合作用, 热电材料中导电与导热一直以来是一对矛盾关系, 而晶界的存在会同时影响载流子和声子的输运行为. 所以, 晶界可以作为实现载流子和声子协同的重要场所, 即在不影响或牺牲少量电输运或热输运性能的前提下, 大幅度调控优化另一性能, 以达到最大化提升整体热电性能的效果.

前面提到, 晶界作为散射源可同时散射载流子和声子, 而晶粒细化只适用于晶粒尺寸大于载流子平均自由程的情况, 因此声子晶界散射较强的同时, 载流子输运不会明显恶化. 但对于本征晶界势垒较高的材料, 晶粒细化会严重阻碍载流子输运, 反而降低整体热电性能, 如SnS^[45]、SnSe^[46]、Mg₃(Bi, Sb)₂^[47]等. 因此, 对于这类热电材料, 尤其是具有本征低热导或声子平均自由程远小于晶粒尺度的材料, 促进晶粒长大来优化热电性能是最有效的方法之一. 这种方法通过降低晶界密度, 提升载流子的迁移率和电输运性能的同时能维持低的热导率. 此外, 如果载流子的平均自由程远小于声子的平均自由程, 晶粒长大可以有效地避免载流

子-声子散射, 从而实现电声输运的协同^[12]. 例如, 在具有本征低热导的Mg-Bi-Sb材料体系中, Kanno等人^[48]通过改变烧结温度制备出不同晶粒尺寸的Mg_{3.2}Bi_{1.5}Sb_{0.49}Te_{0.01}样品. 由图6(a)可知, 相较于小尺寸晶粒, 大尺寸的晶粒样品整体电导率明显提升. 这是因为晶粒长大后, 晶界的热激活效应消失(势垒降低), 对载流子的散射减弱, 从而迁移率得到显著增加. 但是, 由于其本征的低晶格热导率, 晶界对声子的影响甚微, 因此热导率几乎保持不变(图6(b)). 最终, 其在整个温区内ZT整体提升了1.3倍(图6(c)). 另外, 对于具有本征高电输运性能的热电材料, 如MTe(M = Ge, Sn, Bi, Sb)^[43,49-51]和PbQ(Q = Te, Se, S)^[28,52,53]等, 引入纳米第二相可以增加晶界密度而阻碍声子输运, 但同样也会使载流子迁移率恶化. 若引入的第二相与基体具有相似的晶体结构或晶格参数, 基体与第二相之间就会形成共格或半共格界面, 此时界面缺陷引起的畸变减小, 从而可以减少载流子散射, 促进其在界面之间的传输. 例如, 在Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}中加入Bi₂Te₃纳米夹杂物, 可构建大量共格界面, 增加声子界面散射的同时保证高载流子迁移率^[54]. 如图6(d, e)所示, 虽然电导率略微降低, 但晶格热导率的显著下降(~55%)使得样品的整体热电性能相比基体材料提升了

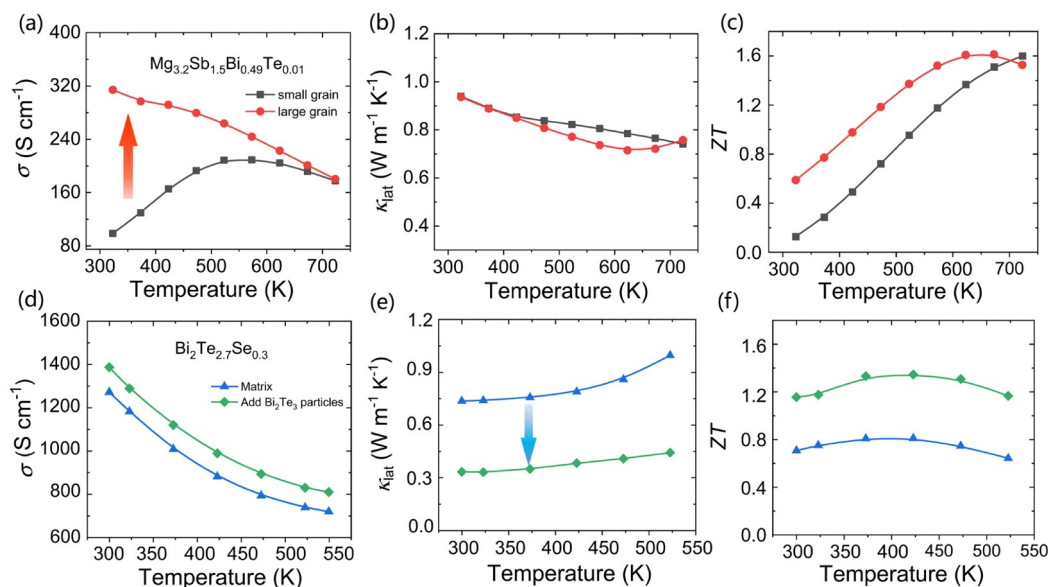


图6 (网络版彩色)基于晶界调控的载流子和声子协同优化。Mg_{3.2}Bi_{1.5}Sb_{0.49}Te_{0.01}样品在不同晶粒尺寸下的(a)电导率、(b)晶格热导率和(c) ZT值^[48]。Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3}样品中加入Bi₂Te₃前后的(d)电导率、(e)晶格热导率和(f) ZT值^[54]。
Figure 6 (Color online) Synergistic optimization of carriers and phonons based on grain boundary regulation. (a) Electrical conductivity, (b) lattice thermal conductivity and (c) ZT value of Mg_{3.2}Bi_{1.5}Sb_{0.49}Te_{0.01} samples with different grain sizes^[48]. (d) Electrical conductivity, (e) lattice thermal conductivity and (f) ZT value of Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} samples before and after adding Bi₂Te₃^[54].

1.7倍, 平均ZT值高达1.28(图6(f))。

此外, 在其他热电体系中通过合理的调控方法也可以实现材料中电声运输的协同优化。例如, 在无序性结构和纳米晶粒共同作用下, Cu₂SnS₃中声子散射作用增强而有效降低热导率, 同时其载流子浓度会随晶粒尺寸减小而增加, 促使电导率提升, 从而实现热电性能的同时提升^[55]。Te掺杂的n型Mg₃Sb₂基材料在Mg蒸气氛围下退火后实现了热电性能协同优化。因为退火热处理使得晶粒长大, 且Mg蒸气的存在填补了p型Mg空位, 所以载流子迁移率提升的同时载流子浓度也得到急剧增加, 从而显著提升了电运输。而在该材料中, Te引起的合金化声子散射在晶格热导率中占据主导, 所以晶粒长大对声子运输影响较小, 热导率略微增加^[56]。在多晶SnSe样品合成过程中, 由于原材料表面氧化, 使其具有较高的热导率^[57,58]。通过在氢气气氛下还原去除晶界处弥散的低导电、高导热的微量氧化物, 可实现热电运输的双重优化, 最终ZT峰值高达3.1^[59]。

4 总结与展望

晶界作为多晶热电材料中的重要结构缺陷, 对载流子和声子运输发挥着关键作用。因此, 调控晶界处成分和结构进而调控材料的性能是目前多晶热电材料研

究的关键课题。本文系统地总结了晶界处载流子和声子的运输机制及其对热电参数的调控策略, 并进一步拓展出了电声协同机制及有效方法。首先, 通过分析晶界处载流子的运输行为, 发现其可作为载流子的传输通道。可通过晶界处载流子浓度的动态调控(动态掺杂), 迁移率的优化(导电通道、高介电常数、低角度晶界和能带对齐)以及Seebeck系数的增强(能量过滤)实现电运输参数的优化。然后, 通过分析晶界处声子散射的机制及运输特性, 发现不同频率声子在晶界处散射强度不同。通过构建不同尺度或维度晶界结构(如晶粒细化、纳米结构相等), 可实现对特定频率声子的选择性散射以及增强作用, 降低晶格热导率。最后, 通过分析晶界与载流子和声子平均自由程之间的内在联系及差异, 拓展出载流子和声子运输的协同机制。可通过晶粒尺寸优化、构建共格或半共格界面等调控策略实现整体热电性能的协同提升。

然而, 基于晶界工程对热电运输的调控仍有许多问题需要探索和研究。例如: 如何深入理解并高效研究晶界的微观机制, 如何有效设计晶界并构建晶界工程的新方法, 如何建立微观结构-晶界调控-热电性能之间的构效关系等系列问题。针对上述问题, 我们进一步从以下几个方面进行展望: (1) 晶界微观机制模拟与表征。

a) 开发多尺度理论模拟: 利用先进的计算模拟技术(如分子动力学模拟、密度泛函理论、蒙特卡罗模拟等), 深入研究晶界对载流子和声子散射的微观机制, 进而帮助我们理解不同类型晶界的作用机理; b) 发展原位表征技术: 发展和应用高分辨率的原位表征技术(如透射电子显微镜、扫描隧道显微镜等), 直接观察晶界处的原子排列和缺陷结构, 并结合理论计算, 揭示其对载流子和声子的影响机制和作用规律. (2) 构建晶界调控的新方法. a) 晶界自愈合: 研究并开发能够自愈合的晶界, 实现晶界处缺陷和杂质浓度的自调控, 从而改善对

载流子的输运和对声子的散射, 提高材料热电性能; b) 异质界面结构设计: 通过引入多层异质结构或纳米复合材料, 在界面处形成分别利于载流子和声子的独立输运层(类似于超晶格结构), 从而解耦载流子和声子的传输, 实现热电性能的显著提升. (3) 通过晶界微观结构的多尺度理论模拟和原位实验表征深入理解晶界输运机制, 探索并发展晶界结构设计的新策略和新方法来解耦电声输运, 最终建立微观结构-晶界调控-热电性能之间的构效关系, 为未来实现更高效、更稳定的热电材料提供新的理论研究策略和实验解决方案.

参考文献

- 1 Qin Y, Xiao Y, Zhao L D. Carrier mobility does matter for enhancing thermoelectric performance. *APL Mater*, 2020, 8: 010901
- 2 Liu S, Qin Y, Wen Y, et al. Efforts toward the fabrication of thermoelectric cooling module based on n-type and p-type PbTe ingots. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2315707
- 3 Zhan S, Hong T, Qin B, et al. Realizing high-ranged thermoelectric performance in PbSnS₂ crystals. *Nat Commun*, 2022, 13: 5937
- 4 Xu N, Xu Y, Zhu J. Topological insulators for thermoelectrics. *npj Quant Mater*, 2017, 2: 51
- 5 He W, Wang D, Wu H, et al. High thermoelectric performance in low-cost SnS_{0.91}Se_{0.09} crystals. *Science*, 2019, 365: 1418–1424
- 6 Qin B, Wang D, Liu X, et al. Power generation and thermoelectric cooling enabled by momentum and energy multiband alignments. *Science*, 2021, 373: 556–561
- 7 Ghosh T, Dutta M, Sarkar D, et al. Insights into low thermal conductivity in inorganic materials for thermoelectrics. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 10099–10118
- 8 Chang C, Zhao L D. Anharmonicity and low thermal conductivity in thermoelectrics. *Mater Today Phys*, 2018, 4: 50–57
- 9 Lin Y, Wood M, Imasato K, et al. Expression of interfacial Seebeck coefficient through grain boundary engineering with multi-layer graphene nanoplatelets. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 4114–4121
- 10 Bueno Villoro R, Zavanelli D, Jung C, et al. Grain boundary phases in NbFeSb half-Heusler alloys: A new avenue to tune transport properties of thermoelectric materials. *Adv Energy Mater*, 2023, 13: 2204321
- 11 Meng X, Liu Z, Cui B, et al. Grain boundary engineering for achieving high thermoelectric performance in n-type skutterudites. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1602582
- 12 Hu C, Xia K, Fu C, et al. Carrier grain boundary scattering in thermoelectric materials. *Energy Environ Sci*, 2022, 15: 1406–1422
- 13 Seto J Y W. The electrical properties of polycrystalline silicon films. *J Appl Phys*, 1975, 46: 5247–5254
- 14 Kuo J J, Kang S D, Imasato K, et al. Grain boundary dominated charge transport in Mg₃Sb₂-based compounds. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 429–434
- 15 Sun Y, Zhou Y, Han J, et al. Strong phonon localization in PbTe with dislocations and large deviation to Matthiessen's rule. *npj Comput Mater*, 2019, 5: 97
- 16 Pei Y, Wang H, Snyder G J. Band engineering of thermoelectric materials. *Adv Mater*, 2012, 24: 6125–6135
- 17 You L, Liu Y, Li X, et al. Boosting the thermoelectric performance of PbSe through dynamic doping and hierarchical phonon scattering. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1848–1858
- 18 Pei Y, May A F, Snyder G J. Self-tuning the carrier concentration of PbTe/Ag₂Te composites with excess Ag for high thermoelectric performance. *Adv Energy Mater*, 2011, 1: 291–296
- 19 Liu H T, Sun Q, Zhong Y, et al. High-performance in n-type PbTe-based thermoelectric materials achieved by synergistically dynamic doping and energy filtering. *Nano Energy*, 2022, 91: 106706
- 20 Yu Y, Zhou C, Zhang X, et al. Dynamic doping and Cottrell atmosphere optimize the thermoelectric performance of n-type PbTe over a broad temperature interval. *Nano Energy*, 2022, 101: 107576
- 21 You L, Zhang J, Pan S, et al. Realization of higher thermoelectric performance by dynamic doping of copper in n-type PbTe. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 3089–3098
- 22 Bueno Villoro R, Wood M, Luo T, et al. Fe segregation as a tool to enhance electrical conductivity of grain boundaries in Ti(Co,Fe)Sb half Heusler

- thermoelectrics. *Acta Mater*, 2023, 249: 118816
- 23 Li J W, Han Z, Yu J, et al. Wide-temperature-range thermoelectric n-type $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ with high average and peak zT values. *Nat Commun*, 2023, 14: 7428
 - 24 Slade T J, Grovogui J A, Kuo J J, et al. Understanding the thermally activated charge transport in $\text{NaPb}_m\text{SbQ}_{m+2}$ ($Q = \text{S, Se, Te}$) thermoelectrics: Weak dielectric screening leads to grain boundary dominated charge carrier scattering. *Energy Environ Sci*, 2020, 13: 1509–1518
 - 25 Liao Y Y, Sun Q, Jiang X P, et al. Constructing cell-membrane-mimic grain boundaries for high-performance n-type Ag_2Se using high-dielectric-constant TiO_2 . *J Mater Sci Tech*, 2023, 179: 138–144
 - 26 Wu R, Yu Y, Jia S, et al. Strong charge carrier scattering at grain boundaries of PbTe caused by the collapse of metavalent bonding. *Nat Commun*, 2023, 14: 719
 - 27 Kim S I, Lee K H, Mun H A, et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics. *Science*, 2015, 348: 109–114
 - 28 Xiao Y, Zhao L D. Charge and phonon transport in PbTe -based thermoelectric materials. *npj Quant Mater*, 2018, 3: 55
 - 29 Biswas K, He J, Zhang Q, et al. Strained endotaxial nanostructures with high thermoelectric figure of merit. *Nat Chem*, 2011, 3: 160–166
 - 30 Zhao L D, He J, Hao S, et al. Raising the thermoelectric performance of p-type PbS with endotaxial nanostructuring and valence-band offset engineering using CdS and ZnS . *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16327–16336
 - 31 Gayner C, Amouyal Y. Energy filtering of charge carriers: Current trends, challenges, and prospects for thermoelectric materials. *Adv Funct Mater*, 2019, 30: 1901789
 - 32 Zhang X, Li S, Zou B, et al. Significant enhancement in thermoelectric properties of half-Heusler compound TiNiSn by grain boundary engineering. *J Alloys Compd*, 2022, 901: 163686
 - 33 Chang C, Liu Y, Ho Lee S, et al. Surface functionalization of surfactant-free particles: A strategy to tailor the properties of nanocomposites for enhanced thermoelectric performance. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202207002
 - 34 Xiao Y, Wu Y, Nan P, et al. Cu interstitials enable carriers and dislocations for thermoelectric enhancements in n- $\text{PbTe}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$. *Chem*, 2020, 6: 523–537
 - 35 Luo T, Serrano-Sánchez F, Bishara H, et al. Dopant-segregation to grain boundaries controls electrical conductivity of n-type NbCo(Pt)Sn half-Heusler alloy mediating thermoelectric performance. *Acta Mater*, 2021, 217: 117147
 - 36 Zhang C, Yan G, Wang Y, et al. Grain boundary complexions enable a simultaneous optimization of electron and phonon transport leading to high-performance GeTe thermoelectric devices. *Adv Energy Mater*, 2022, 13: 2203361
 - 37 Yang J, Ye H, Zhang X, et al. Dual-site doping and low-angle grain boundaries lead to high thermoelectric performance in N-type Bi_2S_3 . *Adv Funct Mater*, 2023, 34: 2306961
 - 38 Xiao Y, Wang D, Zhang Y, et al. Band sharpening and band alignment enable high quality factor to enhance thermoelectric performance in n-type PbS . *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4051–4060
 - 39 Callaway J, von Baeyer H C. Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity. *Phys Rev*, 1960, 120: 1149–1154
 - 40 He J. The roles of grain boundaries in thermoelectric transports. *MatLab*, 2022, 1: 220012
 - 41 Feng B, Li G, Hu X, et al. Enhancement of thermoelectric performances of BiCuSeO through Y doping and grain refining. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2020, 31: 4915–4923
 - 42 Wang Y, Zhang X, Wang Y, et al. High thermoelectric performance of nanostructured Mg_3Sb_2 on synergistic Te-doping and Mg/Y interstitial. *J Mater Sci*, 2022, 57: 3183–3192
 - 43 Tian B Z, Jiang X P, Chen J, et al. Low lattice thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance of SnTe via chemical electroless plating of Ag . *Rare Met*, 2021, 41: 86–95
 - 44 Wen P, Yang H, Zhou X, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit of $\text{Co}_4\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$ via a two-pronged strategy combining grain refinement and nano-inclusions. *Mater Lett*, 2018, 223: 190–193
 - 45 He W, Ang R, Zhao L D. Remarkable electron and phonon transports in low-cost SnS : A new promising thermoelectric material. *Sci China Mater*, 2022, 65: 1143–1155
 - 46 Shi X, Tao X, Zou J, et al. High-performance thermoelectric SnSe : Aqueous synthesis, innovations, and challenges. *Adv Sci*, 2020, 7: 1902923
 - 47 Hu L, Zhang Q, Shan Z, et al. Synergy of grain size and texture effect for high-performance Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials. *Scripta Mater*, 2023, 235: 115629
 - 48 Kanno T, Tamaki H, Sato H K, et al. Enhancement of average thermoelectric figure of merit by increasing the grain-size of $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 033903
 - 49 Tang X, Li Z, Liu W, et al. A comprehensive review on Bi_2Te_3 -based thin films: Thermoelectrics and beyond. *Interdisciplinary Mater*, 2022, 1: 88–115
 - 50 Sun Y, Qin H, Zhang C, et al. Sb_2Te_3 based alloy with high thermoelectric and mechanical performance for low-temperature energy harvesting.

- [Nano Energy](#), 2023, 107: 108176
- 51 Liu W, Wang D, Liu Q, et al. High-performance GeTe-based thermoelectrics: From materials to devices. [Adv Energy Mater](#), 2020, 10: 2000367
 - 52 Liu Z, Hong T, Xu L, et al. Lattice expansion enables interstitial doping to achieve a high average ZT in n-type PbS. [Interdisciplinary Mater](#), 2023, 2: 161–170
 - 53 Deng Q, Zhang F, Nan P, et al. Unique semi-coherent nanostructure advancing thermoelectrics of N-type PbSe. [Adv Funct Mater](#), 2023, 34: 2310073
 - 54 Jabar B, Qin X, Li D, et al. Achieving high thermoelectric performance through constructing coherent interfaces and building interface potential barriers in n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_{2.7}\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nanocomposites. [J Mater Chem A](#), 2019, 7: 19120–19129
 - 55 Lohani K, Nautiyal H, Ataollahi N, et al. Effects of grain size on the thermoelectric properties of Cu_2SnS_3 : An experimental and first-principles study. [ACS Appl Energy Mater](#), 2021, 4: 12604–12612
 - 56 Kuo J J, Wood M, Slade T J, et al. Systematic over-estimation of lattice thermal conductivity in materials with electrically-resistive grain boundaries. [Energy Environ Sci](#), 2020, 13: 1250–1258
 - 57 Zhao L D, Chang C, Tan G, et al. SnSe: A remarkable new thermoelectric material. [Energy Environ Sci](#), 2016, 9: 3044–3060
 - 58 Zhang M, Wang D, Chang C, et al. Oxygen adsorption and its influence on the thermoelectric performance of polycrystalline SnSe. [J Mater Chem C](#), 2019, 7: 10507–10513
 - 59 Zhou C, Lee Y K, Yu Y, et al. Polycrystalline SnSe with a thermoelectric figure of merit greater than the single crystal. [Nat Mater](#), 2021, 20: 1378–1384

Summary for “晶界热电材料: 热电参数调控策略及研究进展”

Thermoelectric materials with grain boundary: Strategies to parameters

Yuxin Li & Wenke He^{*}

Institute of Fundamental and Frontier Sciences, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610500, China

^{*} Corresponding author, E-mail: hewenke@uestc.edu.cn

Thermoelectric conversion technology is a novel clean energy technology that directly converts heat into electricity utilizing the thermoelectric effect of materials. The optimization of thermoelectric performance in materials has garnered widespread attention and research, where the carrier and phonon transports directly determine the final figure of merit (ZT). Grain boundaries, the most common microstructures or defects in polycrystalline materials, significantly impact the transport behaviors of carriers (electrons or holes) and phonons. On the one hand, grain boundaries are the locus of various defects, which adversely affect carrier transport and thereby inhibit electrical performance. The most intuitive effect is carrier scattering at grain boundaries, which encompasses grain boundary scattering and barrier scattering. Furthermore, the trap effect and depletion region effect at grain boundaries also impede carrier transport. On the other hand, grain boundaries can also act as intense scattering centers for phonons, hindering heat transport. Phonons can be scattered at grain boundaries, altering their direction and energy of propagation, leading to changes in phonon transport paths. Consequently, these altered phonon transport behaviors enhance the thermal resistance and diminish the thermal conductivity of the material. Additionally, the irregular arrangement of atoms at grain boundaries may give rise to localized phonon states, creating an additional barrier to phonon transport. Therefore, understanding and controlling electron-phonon transport behaviors at grain boundaries is crucial for enhancing the thermoelectric performance of polycrystalline materials.

This review paper focuses on the impact of microstructures on the behaviors of carriers and phonons at grain boundaries, and systematically summarizes effective strategies for regulating thermoelectric transport parameters based on grain boundary engineering. Firstly, we delve into effective mechanisms and propose strategies to optimize electrical transport by analyzing carrier behaviors at grain boundaries. These include dynamical carrier concentration regulation, carrier mobility optimization (through conducting paths, high dielectric constant phases, low-angle grain boundaries, and phases aligned with the matrix band structure), and Seebeck coefficient enhancement via energy filtering. Secondly, we investigate effective scattering mechanisms to hinder thermal transport by examining phonon behaviors at grain boundaries, and put forward strategies to reduce lattice thermal conductivity, such as increasing grain boundary density (via grain refinement and nano-second phases). Furthermore, we explore the mechanisms for decoupling electron-phonon transport through a comprehensive analysis of their behaviors at grain boundaries, and develop methods to synergistically enhance thermoelectric transport properties. This includes optimizing grain size and introducing coherent or semi-coherent interfaces. Finally, we underscore the pivotal role of grain boundaries in optimizing carrier and phonon transport. Moreover, we suggest that multi-scale theoretical simulations and *in-situ* experimental characterization of grain boundary microstructures will contribute significantly to a deeper understanding of transport mechanisms. The exploration and development of novel strategies and methods for grain boundary structure design will more effectively decouple carrier and phonon transport, thereby establishing the relationship between microstructures, grain boundary regulation, and thermoelectric properties. This review provides an essential theoretical and experimental foundation for the future design and optimization of thermoelectric materials.

thermoelectric materials, grain boundary engineering, carriers, phonons, mobility

doi: [10.1360/TB-2024-0783](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0783)