热电专刊

熵调控 GeTe 菱方相—立方相转变及热电性能

强　宇[1,2], 古宏伟[1,2], 商红静[1,2,*], 丁发柱[1,2,*]

（1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049）

摘要: GeTe 作为典型的中温区热电材料, 因其优异的热电性能而备受关注。然而, GeTe 在室温下呈低对称性的菱方相, 升温后转变为立方相。当相变温度处于器件服役温区时, 两相间的热膨胀失配易引发热应力, 从而降低器件的服役稳定性。此外, 高对称性的立方相有利于提高能带简并度并促进价带汇聚, 进而改善电子输运性能。因此, 如何在室温下稳定 GeTe 立方相, 已成为 GeTe 基热电材料结构设计与性能优化的关键问题。近年来, 随着中高熵材料设计理念的发展, 熵工程逐渐成为调控 GeTe 相结构的重要策略。引入多元组分所增加的构型熵、增强的局域无序以及改变的自由能竞争关系, 能够抑制低温菱方畸变, 促进高对称立方相在室温下的形成。实现室温立方相不仅有助于缓解相变诱发的热应力, 还能通过提高晶体对称性、促进价带汇聚和增强声子散射, 实现结构稳定性与热电性能的协同优化。本文综述熵驱动 GeTe 室温立方相的实现及其性能调控, 系统总结 GeTe 的晶体结构特征及菱方相—立方相转变机制, 探讨熵调控实现室温立方相的热力学基础及其对自由能竞争的影响, 分析室温立方相对电子和热输运性能的作用, 并归纳 GeTe 基材料中利用熵及高熵体系实现室温立方相的典型研究进展, 最后对当前熵调控研究中的关键问题及未来发展方向进行展望。

关键词: 热电材料; GeTe; 熵工程; 构型熵; 相变温度; 立方相

中图分类号: TB34　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2605061　　CSTR: 32180.14.jfmd.2605061

Entropy regulation of rhombohedral-cubic phase transition and thermoelectric properties in GeTe

JIANG Yu[1,2], GU Hongwei[1,2], SHANG Hongjing[1,2,*], DING Fazhu[1,2,*]

(1. Key Laboratory of Applied Superconductivity and Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

收稿日期: 2026−05−16;　　**修订日期:** 2026−06−25

基金项目: 国家自然科学基金项目（No. 2024YFB3813800、No. 2023YFF0723802）; 山东省自然科学基金会（No. ZR2023QE028）

作者简介: 强　宇（1996—）, 女, 博士研究生, 研究方向为中高温热电材料的制备与性能（E-mail: jiangyu@mail.iee.ac.cn）

通信作者: 商红静（1988—）, 女, 副研究员, 研究方向为热电材料/器件制备与应用研究（E-mail: shanghongjing@mail.iee.ac.cn）

丁发柱（1980—）, 男, 研究员, 研究方向为热电材料的制备和性能、高温超导材料的制备与应用等（E-mail: dingfazhu@mail.iee.ac.cn）

Abstract: GeTe, a typical mid-temperature thermoelectric material, has attracted extensive attention owing to its excellent thermoelectric performance. However, GeTe exists as a low-symmetry rhombohedral phase at room temperature and transforms into a cubic phase upon heating. When the phase-transition temperature falls within the operating range of thermoelectric devices, the mismatch in thermal expansion between the two phases can induce thermal stress, thereby compromising device stability. In addition, the cubic phase possesses higher crystal symmetry, which is beneficial for increasing band degeneracy and promoting valence-band convergence, thus improving electronic transport properties. Therefore, stabilizing the cubic phase of GeTe at room temperature has become a critical issue in the structural design and performance optimization of GeTe-based thermoelectric materials. In recent years, with the development of high-entropy material design concepts, entropy engineering has emerged as an effective strategy for regulating the phase structure of GeTe. The introduction of multiple elements increases configurational entropy, enhances local disorder, and alters relative Gibbs free energies, thereby weakening low-temperature rhombohedral distortion and promoting the formation of the high-symmetry cubic phase at room temperature. Realizing the cubic phase is expected to alleviate thermally induced stress associated with phase transitions. Furthermore, through enhanced crystal symmetry, valence-band convergence, and intensified phonon scattering, it enables the synergistic optimization of structural stability and thermoelectric performance. This review focuses on the entropy-driven stabilization of the cubic phase in GeTe and its effect on thermoelectric performance regulation. The crystal structure characteristics of GeTe and the mechanism of the rhombohedral-to-cubic phase transition are systematically summarized. The thermodynamic basis for entropy-regulated cubic phase stabilization and its influence on the competition of Gibbs free energies are then discussed. Furthermore, the effects of the cubic phase on electronic and thermal transport properties are analyzed, and recent representative advances in high-entropy-regulated GeTe-based materials are reviewed. Finally, key challenges and future directions for entropy-regulated GeTe-based thermoelectric materials are outlined.

Key words: thermoelectric materials; GeTe; entropy engineering; configurational entropy; phase-transition temperature; cubic phase

0 引言

热电材料能够实现热能与电能之间的直接相互转换，在工业余热回收、航空航天能源供给以及微型制冷等领域具有重要应用价值[1-6]。热电器件的能量转换效率（η）通常由无量纲热电优值 zT 表征[7-9]，$zT = \alpha^2\sigma T/\kappa$，其中 α、σ、κ 和 T 分别表示 Seebeck 系数、电导率、热导率及绝对温度；热导率 κ 包括载流子热导 κ_e 和晶格热导 κ_L 两部分。因此，高性能热电材料的设计核心在于协同提高电输运性能并降低热导率。

近年来，GeTe 基热电材料因其优异的电输运特性、较高的本征载流子迁移率以及可调控的晶体结构[10-17]，成为中温区热电材料研究的重要体系。通过国内外科研工作者的不懈努力，GeTe 基材料的热电性能显著提升，zT 峰值已超过 2.6[18-21]。GeTe 的性能调控与其晶体结构演化密切相关[14, 22-26]。室温下，GeTe 通常表现为低对称性的菱方相，而在升温过程中会逐渐转变为高对称性的立方相。对于热电器件而言，若菱方相—立方相转变发生在服役温区附近，不同相结构间热膨胀行为的差异可能导致热应力累积、界面稳定性下降甚至器件失效。因此，将 GeTe 的立方相稳定至室温，不仅是材料相结构调控的关键，也是提升器件服役可靠性的重要途径。另一方面，相比菱方相，立方相具有更高的晶体对称性，有利于提高能带简并度、促进价带汇聚，进而改善电子输运性能。因此，如何在室温条件下稳定高对称立方相，已成为 GeTe 基热电材料研究的关键问题之一。

通常, GeTe 的性能优化主要依赖载流子浓度调控、能带工程、缺陷设计以及纳米结构调控等策略[14, 27-28]。然而, 随着研究的深入, 人们逐渐认识到, 仅依靠单一掺杂或局部缺陷调控, 往往难以同时实现结构稳定化、电输运优化和热导率降低[21, 23, 29]。相比之下, 熵调控策略通过引入多元组分和增强构型无序, 为实现 GeTe 室温立方相提供了新思路[30-36]。该策略不仅有望削弱低温菱方畸变、促进室温立方相稳定化, 从而降低服役过程中相变诱发的热应力风险, 还能够借助立方相的高对称结构提高能带简并度, 并通过多元无序增强声子散射, 实现结构稳定性与热电性能的协同优化[36-45]。

因此, 有必要系统梳理熵调控 GeTe 菱方相—立方相转变及其热电性能的研究进展[38, 46-50]。本文首先介绍 GeTe 菱方相与立方相之间的结构关系, 明确 Ge 沿赝立方 [111] 方向偏心位移和长短键分化在相变中的作用; 随后从吉布斯自由能和构型熵角度讨论熵调控室温立方相稳定化的热力学基础, 进一步分析室温立方相对电子输运和热输运的影响; 最后总结近年来熵调控及相关多元策略实现 GeTe 室温立方相的代表性研究进展, 并对其未来结构设计和性能优化方向进行展望。

1　GeTe 的晶体结构特征与菱方—立方转变

GeTe 的结构演化是理解其热电性能与相稳定性的基础。室温下, GeTe 通常呈菱方相, 其结构可视为理想岩盐型立方 GeTe 发生轻微畸变后的结果。在理想立方相中, Ge 和 Te 分别占据两个相互贯穿的面心立方子晶格, Ge 原子位于高对称位置附近, 周围 Ge-Te 键长近似等价。相比之下, 菱方相 GeTe 中 Ge 原子会沿赝立方 [111] 方向相对于 Te 子晶格发生偏心位移, 同时晶格沿该方向产生轻微拉伸或剪切畸变, 致使原本等价的 Ge-Te 键分化为长键和短键, 导致晶体对称性降低。因此, 本文所述的“菱方畸变”主要包含两个方面: 一是 Ge 原子沿 [111] 方向的偏心位移, 二是由该偏心位移引起的 Ge-Te 长短键分化和晶格对称性降低。

如图 1 所示, 菱方相与立方相 GeTe 的主要差异并不在于晶体骨架, 而在于 Ge 原子是否沿 [111] 方向发生有序偏心以及由此产生的畸变程度。在低温菱方相中, Ge 原子的有序偏心位移较为明显, Ge-Te 键呈现长短键分化, 体系表现为较低的晶体对称性; 随着温度升高或组分无序增强, 这种有序偏心位移逐渐减弱, 长短键差异趋于减小, 平均结构逐渐向高对称立方相靠近。基于上述结构关系, GeTe 的菱方相与立方相并非彼此孤立的两种结构, 而更宜理解为由 [111] 方向偏心位移和晶格畸变程度不同所形成的一系列连续演化状态。因此, GeTe 的结构调控问题, 本质上并非单纯实现“由一种相向另一种相的转变”, 而是通过成分、缺陷和热力学因素调节 Ge 原子偏心位移、长短键分化程度以及菱方畸变强度。从这一角度看, 室温立方相的实现意味着原本在低温下占优势的长程有序菱方畸变被显著削弱, 高对称立方骨架在室温条件下获得了足够的热力学稳定性或亚稳态稳定性[35, 51-54]。

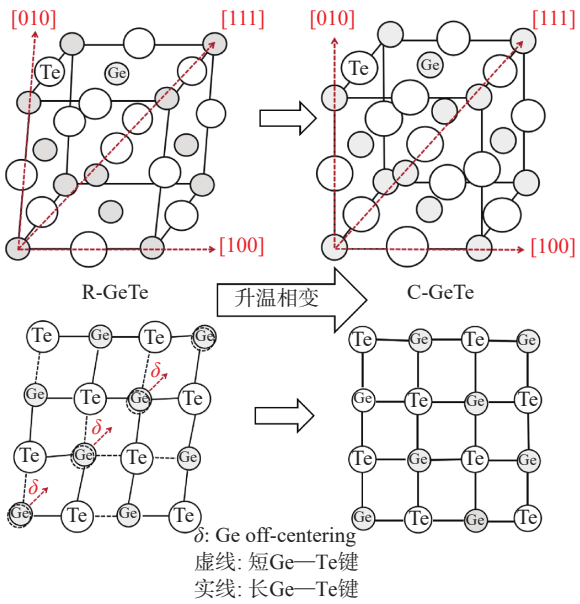


图 1　GeTe 菱方相与立方相的结构关系示意图。左下图中, 虚线圆圈表示 Ge 在理想立方结构中的位置; 虚线表示短 Ge—Te 键, 实线表示长 Ge—Te 键

Fig. 1 Schematic illustration of the structural relationship between the rhombohedral and cubic phases of GeTe. In the lower-left panel, the dashed circle denotes the Ge position in the ideal cubic structure, while the dashed and solid lines represent short and long Ge-Te bonds, respectively

GeTe 由菱方相向立方相的转变, 本质上是 Ge 原子沿赝立方 [111] 方向的有序偏心位移逐渐减弱、Ge-Te 长短键分化逐渐消失以及长程菱方畸变不断被抑制的过程。该转变通常由升温诱导; 而在熵调控策略下, 则可通过成分无序化和构型自由度增加来

削弱菱方畸变，从而在室温下稳定立方相。换言之，熵驱动室温立方相稳定化的核心并非简单保留高温立方相，而是通过改变体系内部的能量竞争关系，使高对称立方骨架在室温下获得足够的稳定性。

因此，结构演化是理解 GeTe 基材料熵驱动稳相行为的出发点。只有明确菱方相与立方相之间的本质差异，才能进一步阐释熵对自由能、能带结构以及热输运行为的深层调控机制。

2 熵驱动 GeTe 实现室温立方相的热力学基础

GeTe 室温立方相难以实现的根本原因，在于低温条件下菱方相的自由能低于立方相。GeTe 的菱方结构本质上可视为理想岩盐型立方结构沿赝立方 [111] 方向发生微小畸变的结果，该畸变主要表现为 Ge 原子有序偏心位移、Ge-Te 长短键分化以及晶体对称性降低。随着温度升高，热扰动和熵贡献逐渐增强，菱方畸变被削弱，体系最终转变为高对称立方结构。

从热力学角度看，相稳定性通常可由吉布斯自由能描述：

$$G=HTS \tag{1}$$

式中，G 为吉布斯自由能，H 为焓，T 为热力学温度，S 为熵。该公式表明，体系的稳定相由焓项和熵项共同决定。对于 GeTe 而言，室温下菱方相更稳定，而升温后立方相逐渐趋于稳定，这说明温度升高引起的熵项贡献在相变过程中起着重要作用。然而，式(1)本身并不能直接证明“构型熵增加必然使立方相比菱方相更稳定”。由于吉布斯自由能关系同时适用于菱方相和立方相，构型熵的增加可能同时影响这两种相结构。因此，判断熵调控是否有利于室温下立方相的稳定，关键在于比较两相之间的相对吉布斯自由能差：

$$\Delta G_{\mathrm{C-R}}=G_{\mathrm{C}}-G_{\mathrm{R}}=\Delta H_{\mathrm{C-R}}-T\Delta S_{\mathrm{C-R}} \tag{2}$$

式中，G_{C} 和 G_{R} 分别为立方相和菱方相的吉布斯自由能，$\Delta H_{\mathrm{C-R}}$ 和 $\Delta S_{\mathrm{C-R}}$ 分别为立方相相对于菱方相的焓变和熵变。当 $\Delta G_{\mathrm{C-R}}>0$ 时，菱方相更稳定；当 $\Delta G_{\mathrm{C-R}}$ 减小并趋近于零或小于零时，立方相才可能获得热力学稳定性或亚稳态稳定性。因此，熵调控对相稳定性的影响应理解为其对 $\Delta G_{\mathrm{C-R}}$ 的调节，而非简单地归因于某一相自由能的单独降低。

在 GeTe 体系中，最直接的熵来源是构型熵。当多种元素共同占据等效晶格位点时，体系的微观排布数增加，其构型熵可表示为

$$\Delta S_{\mathrm{conf}}=-R\sum_i x_i \ln x_i \tag{3}$$

式中，ΔS_{conf} 为构型熵，R 为气体常数，x_{i} 为第 i 种组分的原子分数，i 代表参与随机占位的不同组分。随着组元数量增加或组分分布趋于复杂，体系构型熵通常增大。构型熵的增加增强了体系的熵贡献，从而为降低相变温度、促进高对称立方相在低温下稳定存在提供了热力学依据。

在相变温度附近，菱方相与立方相满足近似平衡条件：

$$\Delta G_{\mathrm{CR}}=0 \tag{4}$$

若近似认为 $\Delta H_{\mathrm{C-R}}$ 和 $\Delta S_{\mathrm{C-R}}$ 在相变温度附近变化较小，则相变温度可表示为：

$$T_{\mathrm{tr}}\approx \Delta H_{\mathrm{C-R}}/\Delta S_{\mathrm{C-R}} \tag{5}$$

由式(5)可知，在焓差变化不大的情况下，若熵调控使立方相相对于菱方相具有更大的有效熵贡献，即 $\Delta S_{\mathrm{C-R}}$ 增大，则相变温度 T_{tr} 可能降低，从而使立方相在更低温度范围内稳定存在。需强调的是，式(5)仅为简化的热力学关系，旨在说明熵项对相变温度的潜在影响，不应将其理解为构型熵单独决定相结构稳定性的严格证明。

因此，对于 GeTe 基材料，熵调控的意义在于：通过引入多元组分提高构型熵，增强体系在高对称固溶结构中的熵项贡献，从而可能减小立方相与菱方相之间的相对吉布斯自由能差，降低菱方—立方相变温度，并促进室温立方相的形成。换言之，构型熵是理解 GeTe 室温立方相稳定化的重要热力学因素，但其作用应置于两相相对自由能差和相变温度变化的框架中讨论，而不宜简单表述为“构型熵增加直接降低立方相自由能”。

熵驱动策略的关键不在于简单提高掺杂浓度，而在于通过增强体系构型熵，改变 GeTe 中菱方相与立方相之间的自由能差，从而实现室温条件下高对称立方相的稳定化。同时，GeTe 中的熵驱动室温立方相并不意味着结构演化完全由熵单独决定。实际上，构型熵增加通常伴随局域无序增强、缺陷分布变化以及化学键特征调整，这些因素共同参与了菱方相与立方相之间的自由能重构。已有研究指出[22, 25-27, 35, 37-48]，GeTe 的晶体结构、化学键、能带结

构和声子动力学之间存在紧密耦合关系。因此, 相稳定性的改变本质上是多因素协同作用的结果, 而熵调控为理解这一过程提供了重要的热力学视角。

3　室温立方相对热电性能的影响

熵驱动室温立方相稳定化的意义不仅体现在结构调控和自由能平衡层面, 更在于其能进一步作用于 GeTe 的电子结构和声子输运行为, 从而实现热电性能的协同优化。对于热电材料, 高热电性能的实现依赖于高功率因子与低热导率之间的有效平衡, 而立方相稳定化恰好为这种平衡的建立提供了重要的结构基础。首先, 室温立方相的稳定化为 GeTe 提供了更高的晶体对称性, 有利于提高能带简并度并促进价带汇聚。GeTe 的电输运性能与价带结构密切相关, 高对称立方结构能够减小不同价带极值之间的能量偏移, 使多个能谷在相近能量范围内共同参与载流子输运。相比之下, 室温稳定的菱方相虽是 GeTe 的本征低温结构, 但其低对称性会削弱立方相中原有的能谷等价关系, 导致带边分布更加离散。因此, 从能带工程角度看, 将 GeTe 调控至室温立方相的核心意义在于利用高对称结构增强能带简并度, 而非单纯讨论菱方畸变带来的不利影响[51-53, 55-56]。

如图 2 所示, 立方相与菱方相 GeTe 在能带结构及第一布里渊区中表现出明显差异[51]。对于立方相 GeTe, 高对称晶体结构使其能带边具有更高的对称等价性, 主价带顶和导带底位于 L 点附近, 同时 Σ 点附近存在能量接近的次级价带顶。较小的价带能量偏移表明, 立方相中多个价带边具有较好的接近趋势, 这为价带汇聚和能带简并度提升提供了有利条件。价带汇聚能够增大态密度有效质量, 并在合理载流子浓度下提升 Seebeck 系数和功率因子[35, 52]。相比之下, 菱方相 GeTe 由于晶体对称性较低, 原本在高对称立方结构中较为等价的高对称点会发生重新对应和分裂, 价带顶分布于 Σ、L、Z 和 Ω 等多个位置, 且不同价带边之间的能量差异增大。这说明菱方相中虽然存在多个价带极值, 但其能量离散程度较高, 不利于不同能谷协同参与输运[51, 55]。因此, 本文关注室温立方相稳定化的目的, 是通过提高晶体对称性减小价带能量偏移、增强能谷简并度并促进价带汇聚。从第一布里渊区角度看, 立方相 GeTe 具有更高的倒空间对称性, 部分高对称点之间保持较高的等价关系, 有利于维持较高的能谷简并度[14, 57]。当结构由立方相转变为菱

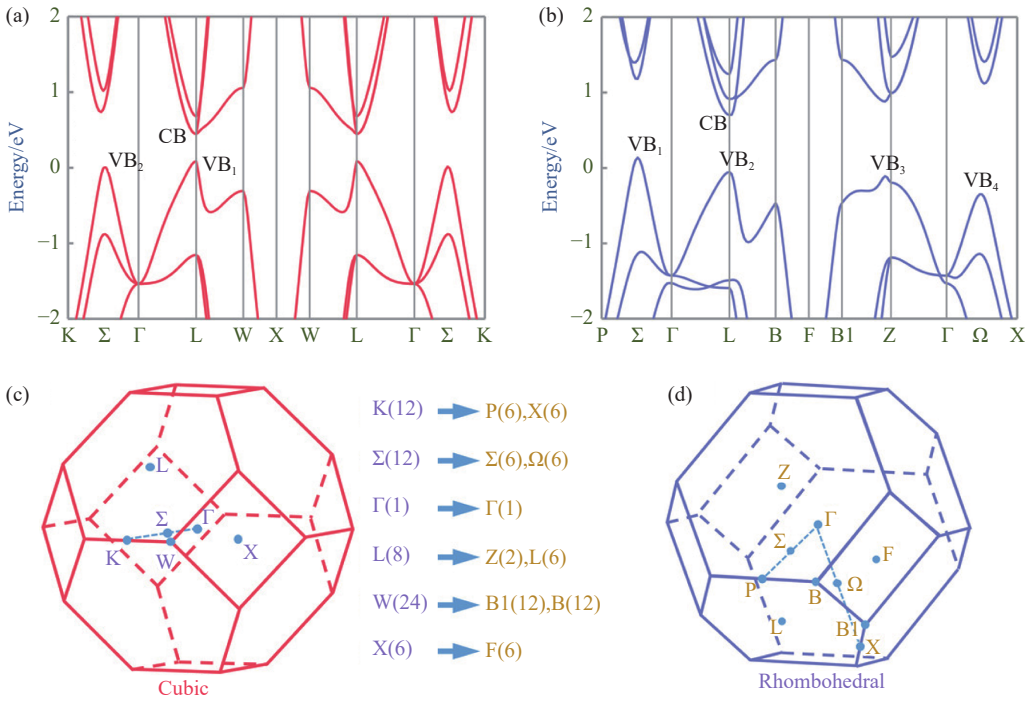


图 2　(a)立方相 GeTe 和(b)菱方相 GeTe 的能带结构; (c)立方相 GeTe 和(d)菱方相 GeTe 的第一布里渊区[51]

Fig. 2　Band structures of (a) cubic GeTe and (b) rhombohedral GeTe, and first Brillouin zones of (c) cubic GeTe and (d) rhombohedral GeTe[51]

方相后，这些高对称点之间的对应关系发生分裂，例如 K 点、Σ 点和 L 点会映射为菱方相中不同的高对称点集合。反之，若通过熵调控抑制菱方畸变并稳定立方相，则有助于恢复或增强这些能谷之间的对称等价性，从而提高能带简并度。

严重晶格畸变是高熵热电材料降低晶格热导率的重要机制之一。对于 GeTe 基热电材料，多种元素在阳离子位的随机占位显著改变了局域晶格环境，破坏了原本相对有序的晶格周期性。如图 3(a)~(b)所示，与原始 GeTe 相比，高熵 GeTe 基材料中引入的 Ag、Sb、Pb、Mn、Sn 等元素在原子质量、原子半径及电负性方面存在显著差异。这些差异分别引发质量涨落、应变涨落和局域化学键环境涨落，从而形成强烈的原子尺度无序结构[46-49]。鉴于声子传播依赖于晶格振动的周期性和连续性，晶格中大量存在的局域畸变和化学环境不均匀区域增强了声子的点缺陷散射，导致声子弛豫时间和平均自由程缩短，最终使晶格热导率显著降低。因此，高熵策略对热输运的调控并非简单依赖元素数量的增加，而是通过多元素间物理化学性质的差异来增强声子散射。

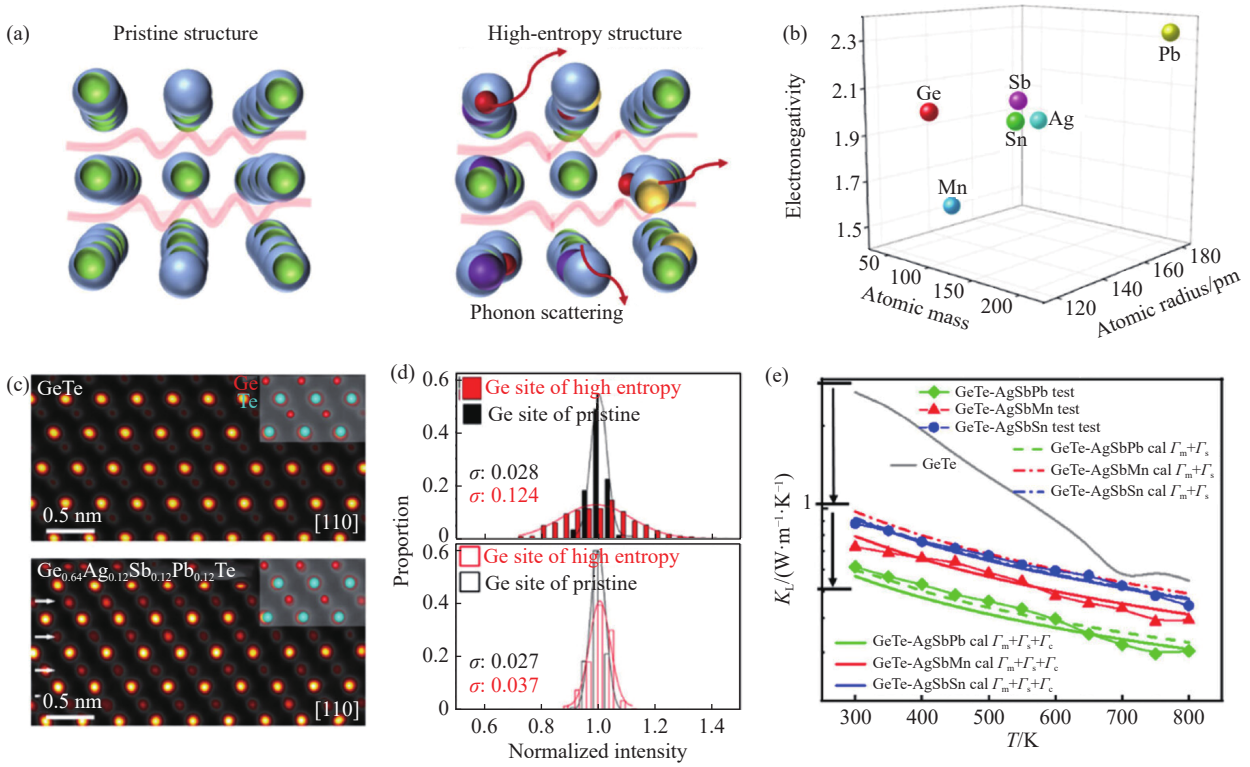


图 3　严重晶格畸变对晶格热传输的影响[48]。(a)高熵原子结构模型中的声子输运示意图；(b)GeTe 基高熵材料阳离子位点结合元素的原子质量、原子半径及电负性；(c)原子分辨率 HAADF-STEM 图像，展示了原始 GeTe 与高熵 GeTe 材料的结构；(d)阳离子和阴离子位点的强度统计；(e)高熵热电材料晶格热导率的计算值与测量值

Fig. 3　Effect of severe lattice distortion on lattice thermal transport[48]. (a) Schematic illustration of phonon transport in a high-entropy atomic structure model; (b) atomic mass, atomic radius, and electronegativity of the constituent elements occupying the cation sites in GeTe-based high-entropy materials; (c) atomic-resolution HAADF-STEM images showing the structures of pristine GeTe and high-entropy GeTe materials; (d) statistical intensity analysis of the cation and anion sites; (e) calculated and measured lattice thermal conductivity of high-entropy thermoelectric materials

以高熵 GeTe 基材料为例，相关研究通过 GeTe-AgSbPb、GeTe-AgSbMn 和 GeTe-AgSbSn 等体系，系统分析了局域化学涨落对声子输运的影响[46]。图 3(c)~(d)中的原子分辨 HAADF-STEM 结果显示，高熵 GeTe 中阳离子位原子柱的强度分布明显展宽，表明不同元素在晶格中未形成长程有序排列，而是在原子尺度上呈现复杂的局域分布。这种强度分布的不均匀性从结构上证实了高熵体系中存在显著的局域化学涨落和晶格畸变。结合图 3(e)中的晶格热导率测试结果可知，高熵 GeTe 基材料的晶

格热导率显著低于原始 GeTe, 表明多元素共占位能有效增强声子散射并抑制晶格热输运[36, 38-39]。

值得注意的是, 传统点缺陷散射模型通常主要考虑质量涨落和应变涨落对声子输运的影响, 但在高熵 GeTe 基材料中, 仅考虑这两个因素不足以完全解释实验结果。对于 GeTe-AgSbMn 体系, Mn 与 Ge、Ag、Sb 等元素间存在较大的电负性差异, 导致局域化学键强度和电子云分布发生变化, 从而进一步增强声子散射[46]。因此, 修正的 Callaway-Debye 模型需同时引入质量涨落、应变涨落和电负性差异三项贡献, 即 $\Gamma=\Gamma_{\mathrm{M}}+\Gamma_{\mathrm{S}}+\Gamma_{\mathrm{C}}$, 方能更准确地描述实验晶格热导率[46]。这表明高熵 GeTe 基材料的低热导率并非源于单一散射机制, 而是多种局域涨落共同作用的结果。

总体而言, 图 3 揭示了高熵 GeTe 基热电材料中严重晶格畸变降低晶格热导率的完整证据链: 首先, 多元素共占位引起原子质量、尺寸和电负性的显著差异; 其次, 这些差异诱发局域晶格畸变和化学环境涨落; 随后, 原子尺度无序增强点缺陷声子散射, 缩短声子弛豫时间; 最终实现晶格热导率的有效降低。这一结果表明, 在高熵热电材料设计中, 不能仅以构型熵大小或元素数量作为评价标准, 还应重点考量元素间的质量差异、尺寸失配和电负性差异。合理选择具有较大物性差异且能维持单相结构的元素组合, 是实现低晶格热导率与高热电性能协同优化的重要途径。

熵驱动室温立方相稳定化在 GeTe 中呈现“长程平均结构对称化”与“短程局域环境复杂化”并存的特征。从长程平均结构看, 菱方畸变被抑制, 体系向高对称立方骨架演化; 而从局域尺度看, 多元占位、键长分布展宽和缺陷涨落使晶格表现出更强的无序性。这种“平均结构有序而局域环境复杂”的特征, 使 GeTe 在获得有利电子结构的同时, 建立起强烈的声子散射背景。前者有助于提高 Seebeck 系数和功率因子, 后者有利于降低晶格热导率, 二者共同推动热电优值 zT 的提升。

4　熵调控及相关多元策略实现 GeTe 室温立方相的代表性研究

随着 GeTe 中菱方相—立方相竞争关系研究的深入, 室温立方相稳定化已成为 GeTe 基热电材料结构设计的重要方向[33, 53-57]。早期 GeTe 性能优化多依赖载流子浓度调控、能带工程和缺陷调节等策略, 这些方法虽能有效提升功率因子或降低热导率, 但往往难以解决菱方相—立方相转变导致的相结构不稳定问题[58-60]。特别是当相变温度处于器件服役温区时, 相变前后热膨胀行为的差异可能引起热应力积累和界面失效。因此, 如何将高对称立方相稳定至室温, 并在此基础上保持优异的电输运性能和较低的晶格热导率, 成为 GeTe 基热电材料进一步发展的关键问题。

为系统比较不同研究中室温立方相 GeTe 基材料的调控路径和性能表现, 本文归纳了近年来具有代表性的相关工作, 如表 1 所示。表中从材料体系、调控策略、代表性性能和方法特点等方面进行对比, 以清晰展示不同方法的优势、局限及其效果。

由表 1 可知, GeTe 基材料室温立方相稳定化研究并非由单一策略驱动, 而是经历了从简单共掺抑制相变, 到中/高熵合金化稳定高对称结构, 再到非化学计量 TAGS 体系设计以及电负性差、自旋熵和晶界相调控等多路径协同发展的过程。其中, 中熵和高熵合金化是与本文主题最密切相关的主线; 而 TAGS 体系、电负性差设计、自旋熵贡献和晶界相调控等研究, 则为理解室温立方相稳定化机制提供了重要补充。

从研究演进来看, Bi/Mn 共掺等早期工作首先证实了通过成分设计降低 GeTe 菱方相—立方相转变温度的可行性[61]。Bi 掺杂主要用于调节空穴浓度, 改善因本征载流子浓度过高导致的电输运不匹配问题; Mn 掺杂则能进一步调控晶体结构和相变温度, 使 GeTe 在较低温度下保持高对称结构。尽管该工作并非典型的构型熵驱动体系, 但其重要意义在于证明室温立方相 GeTe 不仅可通过高温维持, 亦可通过合理的组分设计实现, 从而为后续中熵、高熵及多元合金化稳定室温立方相奠定了基础。

在此基础上, 中熵合金化策略逐渐成为 GeTe 室温立方相稳定化的重要途径。与单元素掺杂相比, 中熵策略通过多种元素共同占据 Ge 位或相关晶格位点, 显著提高了体系的构型复杂度和局域结构无序度。以 Mn/Pb/Sb/Cd 共合金化的 GeTe 基材料为例[36], 多元组分的引入削弱了 Ge 沿赝立方 [111] 方向的长程有序偏心位移, 降低了菱方畸变

表 1　熵调控及相关多元策略实现 GeTe 基材料室温立方相稳定化的代表性研究总结

Table 1 Representative studies on cubic phase stabilization in GeTe-based materials via entropy regulation and related multicomponent strategies

材料体系	调控策略	性能	特点
$Ge_{0.81}Mn_{0.15}Bi_{0.04}Te$[61]	Bi/Mn共掺; 降低相变温度	zT_{max}=1.5 (773 K) zT_{ave}=1.1 (300~773 K)	早期证明室温立方 GeTe 可行, 但非典型熵驱动。
$Ge_{0.63}Mn_{0.15}Pb_{0.1}Sb_{0.06}Cd_{0.06}Te$[36]	Mn/Pb/Sb/Cd中熵合金化; 抑制菱方—立方相变	zT_{max}=2.1 (873 K) zT_{ave}=1.3 (300~873 K)	中熵策略在低热导率与迁移率保持之间更平衡, 但组元较多, 体系复杂度较高。
$Ge_{0.61}Ag_{0.11}Sb_{0.13}Pb_{0.12}Bi_{0.01}Te$[47]	高熵固溶; 提高晶体对称性并增强声子散射	zT_{max}=2.7 (750 K) zT_{ave}=1.7 (300~750 K)	高熵体系性能突出, 但过高无序可能增加电子散射, 设计窗口较窄。
$(GeTe)_{1-x}(AgSb_{0.5}Bi_{0.5}Te_2)_x$; $x\geqslant0.30$[38]	TABGS熵工程; 降低相变温度、提高对称性	zT_{max}=1.1 (477 K) zT_{ave}=0.9 (300~773 K)	熵工程有效降低相变温度, 但最高性能成分并非严格完全室温立方相。
$(GeTe)_x(Ag_{1-\delta}Sb_{1+\delta}Te_{2+\delta})_{100-x}$[62]	非化学计量δ-TAST 合金化; 300~773 K 全温区立方相	zT_{max}=1.9 (673 K) zT_{ave}=1.4 (323~773 K)	实现 300~773 K 全温区立方相, 器件稳定性好, 但体系属于 TAGS 路线, 和纯 GeTe 稍有差别。
$(GeTe)_{78}(Ag_{0.77}Sb_{1.23}Te_{2.23})_{22}$[63]	相图指导; 消除 Ag_8GeTe_6高阻晶界相	zT_{max}=2.0 (673 K) zT_{ave}=1.5 (323~773 K)	在已有立方相基础上进一步消除高阻晶界相, 更接近应用, 但重点在晶界工程而非单纯稳相。
$Ge_{1.18}Mn_{0.7}Bi_{0.1}Sb_{0.02}Te_2$[64]	MnTe 合金化并涉及自旋熵贡献	zT_{max}=1.5 (823 K) zT_{ave}=1.2 (300~823 K)	属于“熵贡献”拓展, 但不是构型熵主线
$(Ge_{0.94}Sb_{0.06}Te)_{0.9}(AgInTe_2)_{0.1}$[56]	$AgInTe_2$/Sb促进立方相形成	zT_{max}=1.0 (473 K) zT_{ave}=0.9 (300~725 K)	提出电负性差设计准则, 方法论价值高, 性能优势更多体现在低中温区。
$Ge_{0.61}Mn_{0.24}Pb_{0.09}Bi_{0.06}Te$[30]	MnTe/PbTe/Bi协同; 向高对称立方相转变	zT_{max}=1.6 (773 K) zT_{ave}=1.1 (300~773 K)	突出“稳相—输运优化—器件可靠性”的一体化设计, 更接近实际应用。

稳定性, 从而促进平均结构向高对称立方相转变。同时, 不同元素在原子质量、半径和键合特征上的差异增强了质量涨落和应变场涨落, 强化了声子散射并降低了晶格热导率。更重要的是, 中熵体系的无序程度适中, 在降低热导率的同时未过度损伤载流子迁移率, 因此通常能在结构稳定化、低热导率和良好电输运之间取得较好平衡。

相较于中熵体系, 高熵 GeTe 基材料进一步增加了组元数量和构型熵, 在稳定高对称结构和抑制晶格热输运方面表现出更强作用[47]。高熵固溶拓展了单相固溶范围, 削弱了原本有利于菱方畸变的长程有序结构, 使 GeTe 基材料在室温下更易形成高对称立方相。同时, 高熵体系中的多元素随机占位引入了更强的局域化学环境涨落、局域应变和质量差异, 从而增强宽频声子散射并显著降低晶格热导率。典型高熵 GeTe 研究表明[46-48, 65], 高熵调控不仅实现了室温立方相稳定化, 还在电子和声子输运之间产生了差异化影响: 一方面, 平均结构对称性的提高有利于能带简并度增强和价带汇聚; 另一方面, 局域结构复杂化有效抑制了声子传播。这种“平均结构高对称化”与“局域环境复杂化”并存的特征, 是高熵 GeTe 获得高热电性能的重要原因。

然而, 高熵并不意味着性能必然最优。随着组元数量和无序程度持续增加, 材料内部的载流子散射可能增强, 导致迁移率下降。过高的组分复杂度还可能引发固溶度受限、第二相析出和成分偏析等问题[5, 48-49]。因此, GeTe 中熵调控的关键并非简单追求更高熵值, 而是在构型熵提升、结构稳定性、载流子迁移率保持和晶格热导率降低之间寻求平衡。中熵体系之所以具有较强竞争力, 正是因为其在增强声子散射和保持电输运性能之间提供了相对合理的折中方案。

除传统中/高熵合金化外, TAGS 及其衍生体系也为 GeTe 室温立方相稳定化提供了重要思路。TAGS 材料属于多元 GeTe 基固溶体系, 通过 Ag、Sb、Te 等组元与 GeTe 形成复杂固溶结构, 可降低菱方相—立方相转变温度并提高平均晶体对称性[38]。进一步的 TABGS 熵工程通过引入 Bi 等元素提高组分复杂度, 使体系在相同合金化程度下具有更高构型熵, 从而更有效地降低相变温度并提高室温晶体对称性[38]。需要注意的是, 在部分 TAGS 或 TABGS 体系中, 最高热电性能成分与严格完全室温立方相成分并不完全一致[38, 60]。这表明室温立方相稳定化虽是优化热电性能的重要结构基础, 但并非决定 *zT* 的唯一因素。载流子浓度、迁移率、能带结构、晶界相和缺陷分布同样显著影响最终性能[38, 60, 62]。

非化学计量 δ-TAGS 体系进一步表明, 多元复杂组分不仅可用于稳相, 还可改善材料在宽温区内的结构稳定性和器件可靠性[62]。通过调节 Ag/Sb/Te 的非化学计量比例, δ-TAGS 材料可在 300-773 K 的中温范围内保持立方相结构, 从而避免传统 GeTe 在服役温区发生相变所带来的热膨胀突变。随后, 相图指导下的晶界相调控研究进一步表明[62], 即使已实现室温立方相, 材料内部的高阻晶界相仍可能限制载流子输运和器件效率。因此, 在稳定立方相的基础上, 继续消除有害晶界相、优化界面输运和提升器件稳定性, 是 GeTe 基材料走向应用的重要方向。

除了构型熵主导的中/高熵策略, 一些基于电负性差的设计从化学键和电荷转移角度出发, 指出不同合金化组元对相变温度的影响并不完全由构型熵决定, 阳离子-阴离子之间的电负性差异也会改变局域键合特征和结构畸变驱动力[35, 53, 56, 66]。虽然熵调控是稳定室温立方相的重要路径, 但 GeTe 中菱方畸变的削弱还与孤对电子活性、电荷分布、键合离子性和局域结构密切相关。

类似地, GeTe-MnTe 合金体系中提出的自旋热力学熵贡献, 拓展了对“熵”作用方式的理解[64]。与传统构型熵不同, 自旋熵主要与 Mn 相关的自旋自由度及其对 Seebeck 系数的贡献有关。该研究表明, GeTe 基材料中的熵效应并不局限于多元素随机占位带来的构型熵, 还可能包括自旋、电子结构和局域磁性相关的额外贡献。当然, 此机制与本文重点讨论的构型熵驱动稳相并不完全相同, 因此更适合作为熵调控内涵的补充和拓展, 而非替代中/高熵策略的主线。

近年来, 一些面向器件稳定性的多元协同调控工作也值得关注。例如, MnTe/PbTe/Bi 协同调控能够提高 GeTe 基材料的晶体对称性, 削弱菱方畸变, 并进一步通过 PbTe 合金化和 Bi 掺杂优化载流子浓度、能带结构和声子散射[30]。该工作不仅关注材料本身的 *zT* 值, 还重点关注接触层匹配、热循环稳定性和器件长期运行表现。其意义在于将室温立方相稳定化与实际服役可靠性直接联系起来, 说明 GeTe 基材料的未来发展不应仅停留在峰值 *zT* 提升, 而应进一步面向宽温区平均性能和器件稳定性。

综合代表性研究可以看出, 熵调控及相关多元策略实现 GeTe 室温立方相大致形成了三条路径。第一类是中熵和高熵合金化策略[36, 39, 62-63], 其核心在于通过多元随机占位提高构型熵, 削弱 Ge 沿 [111] 方向的长程有序偏心位移, 并利用局域无序降低晶格热导率。第二类是 TAGS、TABGS 和 δ-TAGS 等多元固溶体系[38, 62-63], 其特点是在复杂组分调控中同时实现相结构稳定化、宽温区性能优化和器件可靠性提升。第三类是电负性差设计、自旋熵贡献和晶界相调控等拓展策略[30, 56, 63-64], 其意义在于揭示室温立方相稳定化并非由构型熵单独决定, 而是与局域键合、电荷分布、缺陷结构和界面输运等因素共同相关。

为进一步展示熵调控及相关多元策略在 GeTe 基热电材料中的作用, 图 4 从高熵材料发展、材料热电性能以及器件输出性能三个层面进行了归纳。图 4(a)显示, 高熵材料的研究已由早期高熵合金逐渐拓展至高熵氮化物、氧化物、热电材料、硼化物、碳化物和硫化物等功能材料体系, 说明熵工程已成为调控材料结构与性能的重要设计思想[49]。图 4(b)统计了代表性室温立方相或全温区立方相 GeTe 基材料的 *zT* 值。可以看出, GeTe 基材料的 *zT* 峰值逐步提升, 其中高熵 GeTe 基材料的 zT_{max} 可达约 2.7[47], 表明熵调控和多元组分设计能有效提升 GeTe 基材料的综合热电性能。图 4(c)进一步比较了不同熵水平下立方 GeTe 基材料的平均 zT_{ave}, 可以看出中熵和高熵体系整体上表现出更高的

zT_{ave}，说明适度提高构型复杂度有助于在相结构稳定化、低热导率和电输运保持之间取得平衡。然而，不同体系之间的性能差异也表明，室温立方相或更高构型熵并不必然对应最高 zT，载流子浓度、迁移率、晶界相、缺陷结构和局域无序程度仍共同影响最终性能。

从器件角度看，图 4(d)总结了 GeTe 基单腿器件的转换效率随温差变化的结果[52, 67-70]。随着温差增大，GeTe 单腿器件的转换效率明显提升，部分体系在较高温差下可达约 13-15%，说明高性能 GeTe 基材料具有较好的器件输出潜力。图 4(e)进一步展示了分段热电模块的转换效率，相关模块在

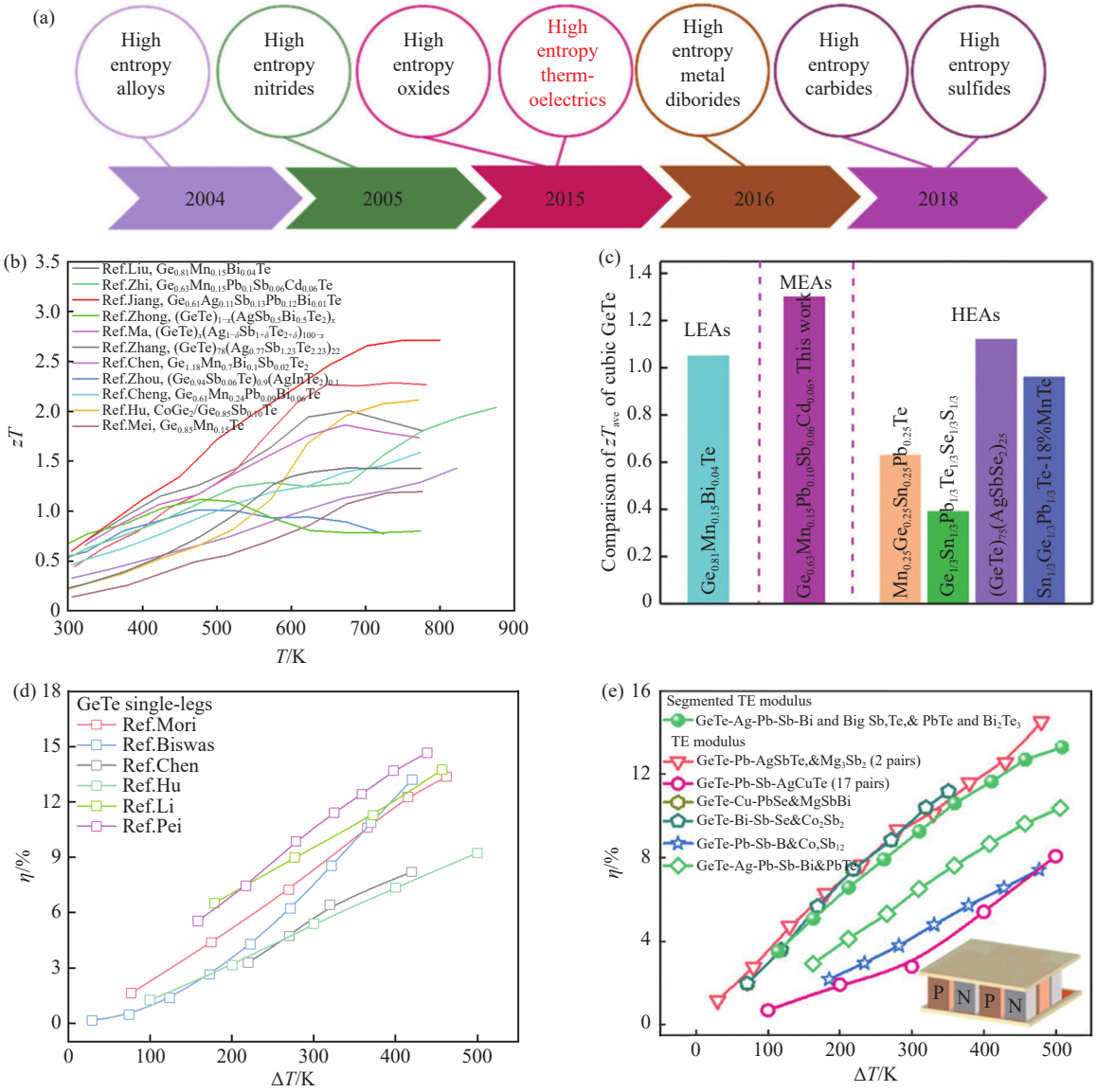


图 4　熵工程发展及代表性室温立方相 GeTe 基材料的热电性能。(a)高熵材料体系的发展脉络[49]；(b)代表性室温立方相或全温区立方相 GeTe 基材料的 zT-T 曲线[30, 33, 47, 49, 56, 61-64]；(c)不同熵水平下立方 GeTe 基材料平均 zT 值的比较[36]；(d)GeTe 基单腿器件转换效率随温差的变化关系[52, 67-70]；(e)GeTe 基分段热电模块转换效率随温差的变化关系[75]

Fig. 4 Development of entropy engineering and thermoelectric performance of representative GeTe-based materials with stabilized cubic phases. (a) Evolution of high-entropy material systems[49]; (b) zT-T curves of representative GeTe-based materials exhibiting a cubic phase or a cubic phase over the entire temperature range[30, 33, 47, 49, 61-64]; (c) comparison of average zT for cubic GeTe-based materials with different entropy levels[36]; (d) conversion efficiency of GeTe-based single-leg devices as a function of temperature difference[52, 67-70]; (e) conversion efficiency of GeTe-based segmented thermoelectric modules as a function of temperature difference[75]

较大温差下同样表现出较高效率, 表明通过材料组分设计、接触界面优化和模块结构设计, GeTe 基材料的高 *zT* 优势可进一步转化为器件层面的性能提升。因此, GeTe 基材料的设计重点应从单纯实现室温立方相, 转向在结构稳定性、电输运保持、低热导率和器件可靠性之间实现综合平衡。熵调控应被视为实现 GeTe 室温立方相和提升热电性能的重要路径之一, 但并非唯一机制[71-77]。

5　结论与总结

本文综述了熵调控对 GeTe 菱方—立方相转变及其热电性能的影响。研究表明, 熵调控通过引入多元组分、提高构型熵、增强局域无序并削弱 Ge 沿 [111] 方向的有序偏心位移, 促使高对称立方相在室温下稳定存在。此外, 孤对电子活性调控、电负性差设计、非化学计量 TAGS 体系构建、自旋熵贡献及晶界相优化等策略, 进一步丰富了 GeTe 室温立方相稳定化的设计路径。这些策略旨在削弱 Ge 沿 [111] 方向的有序偏心位移和长程菱方畸变, 推动平均结构向高对称立方相转变, 进而促进价带收敛、增强声子散射并降低晶格热导率, 从而提升综合热电性能。然而, 当前研究仍面临若干挑战: 首先, 构型熵、局域无序、化学键变化与相结构转变间的定量关系尚不明确; 其次, 现有研究多依赖平均结构表征, 对局域结构和短程有序行为的认识不足; 此外, 过高的组元复杂度可能增强电子散射, 导致载流子迁移率降低。因此, 如何在实现室温立方相、降低热导率与保持良好电输运性能之间取得平衡, 是后续研究的关键。未来, GeTe 基热电材料的熵调控研究应从经验型多元掺杂转向可预测的结构与性能协同设计。结合第一性原理计算、机器学习筛选和原位结构表征, 有望深入揭示熵调控实现室温立方相的内在机制。总体而言, 熵调控不仅拓展了 GeTe 的结构设计思路, 也为高性能 GeTe 基热电材料的开发提供了重要方向。

参考文献:

[1] He J, Tritt T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward[J]. Science, 2017, 357(6358): eaak9997.

[2] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 105-114.

[3] Mao J, Zhu H, Ding Z, et al. High thermoelectric cooling performance of n-type Mg_3Bi_2-based materials[J]. Science, 2019, 365(6452): 495-498. [LinkOut]

[4] Guo Z, Zhu Y K, Zhu J, et al. Design of high-performance cubic n-type $AgBiSe_2$ guided by metavalent bonding mechanism[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(24): 2315546.

[5] Chen R C, Shi X L, Kang H J, et al. A critical review on medium- and high-entropy thermoelectric alloys[J]. Materials Today, 2025, 90: 815-837.

[6] Liu Y, Zhang X, Nan P, et al. Improved solubility in metavalently bonded solid leads to band alignment, ultralow thermal conductivity, and high thermoelectric performance in SnTe[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(47): 2209980.

[7] 郑亮, 张忻, 刘洪亮, 等. $Mg_2Si_{0.5}Sn_{0.5}Sb_x$ 固溶体的快速制备及其热电性能优化 [J]. 功能材料与器件学报, 2016, 22(4): 56-62.
Zheng Liang, Zhang Xin, Liu Hongliang, et al. Fast preparation and optimized thermoelectric properties of Mg2 Si0.5 Sn0.5 Sb_x solid solutions[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2016, 22(4): 56-62.

[8] 张久兴, 张隆, 路清梅, 等. N 型 $La_{0.9}Ni_xCo_{4-x}Sb12$ 化合物的制备及热电性能研究 [J]. 功能材料与器件学报, 2004, 10(1): 59-62.
Zhang Jiuxing, Zhang Long, Lu Qingmei, et al. Preparation and thermoelectric properties of n-type $La_{0.9}Ni_xCo_{4-x}Sb12$ compounds[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2004, 10(1): 59-62.

[9] 蔡克峰. Ⅰ-型锗基笼形物: 极有希望的热电材料 [J]. 功能材料与器件学报, 2004, 10(2): 139-144.
Cai Kefeng. Type I Ge clathrates: a promising thermoelectric materials[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2004, 10(2): 139-144.

[10] Li D, Sun R R, Qin X Y. Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ prepared by spark plasma sintering[J]. Intermetallics, 2011, 19(12): 2002-2005.

[11] Liu Y, Tang Y, Shen L, et al. Ultra-low lattice thermal conductivity and high figure-of-merit in Cl and K co-doped Bi_2Se_3 prepared by KCl flux[J]. Ceramics International, 2023, 49(17): 27772-27779.

[12] Lu Y, Qiu Y, Cai K, et al. Ultrahigh power factor and flexible silver selenide-based composite film for thermoelectric devices[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(4):

1240-1249.

[13] Zhu B, Liu X, Wang Q, et al. Realizing record high performance in n-type Bi_2Te_3-based thermoelectric materials[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(7): 2106-2114.

[14] Zhang X, Bu Z, Lin S, et al. GeTe thermoelectrics[J]. Joule, 2020, 4(5): 986-1003.

[15] Zhang Q, Ying P, Farrukh A, et al. High wide-temperature-range thermoelectric performance in GeTe through hetero-nanostructuring[J]. Acta Materialia, 2024, 276: 120132.

[16] Yu Y, Sheskin A, Wang Z, et al. Ostwald ripening of Ag_2Te precipitates in thermoelectric PbTe: effects of crystallography, dislocations, and interatomic bonding[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(19): 2304442.

[17] Li W, Zheng L, Ge B, et al. Promoting SnTe as an eco-friendly solution for p-PbTe thermoelectric via band convergence and interstitial defects[J]. Advanced Materials, 2017, 29(17): 1605887.

[18] Bai G, Yu Y, Wu X, et al. Boron strengthened GeTe-based alloys for robust thermoelectric devices with high output power density[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(37): 2102012.

[19] Bu Z, Li W, Li J, et al. Dilute Cu_2Te-alloying enables extraordinary performance of r-GeTe thermoelectrics[J]. Materials Today Physics, 2019, 9: 100096.

[20] Dong Y, Li H, Xu G. Thermoelectric performance of $(GeTe)_{1-x}(Sb_2Te_3)_x$ fabricated by high pressure sintering method[J]. Materials Research Express, 2019, 6(12): 1250h5.

[21] Guo T, Zhang G, Nan B, et al. Study on the effect of Sn, In, and Se co-doping on the thermoelectric properties of GeTe[J]. Materials, 2024, 17(3): 551.

[22] Yu Y. Advancing thermoelectrics from materials to devices[J]. Joule, 2026, 10(1): 102275.

[23] Li J, Zhang X, Chen Z, et al. Low-symmetry rhombohedral GeTe thermoelectrics[J]. Joule, 2018, 2(5): 976-987.

[24] Deng T, Qiu P, Yin T, et al. High-throughput strategies in the discovery of thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2024, 36(13): 2311278.

[25] Hong T, Qin B, Qin Y, et al. All-SnTe-based thermoelectric power generation enabled by stepwise optimization of n-type SnTe[J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(12): 8727-8736.

[26] 自助补缺][自助补缺][自助补缺][自助补缺 Maruyama T. Thermoelectric-power generation[J]. DENKI KAGAKU, 1988, 56(2): 60-63

[27] Basu R, Singh A. A comprehensive review of entropy engineered GeTe: an antidote to phase transformation[J]. Energy Advances, 2024, 3(4): 689-711.

[28] Chen Y, Li M, Wang X, et al. Copper ion diffusion by solid solution treatment advancing GeTe-based thermoelectrics[J]. Nature Communications, 2025, 16: 6796.

[29] Yu J, Liu X, Jiang Y, et al. Giant *ZT* enhancement in rhombohedral GeTe-based thermoelectric materials[J]. Nature Communications, 2026, 17: 4000.

[30] Cheng J, Ma X, Yao H, et al. Enhancing symmetry of pseudocubic GeTe to simultaneously optimize thermoelectric performance and reinforce service stability[J]. Acta Materialia, 2025, 299: 121452.

[31] Kimber S A J, Zhang J, Liang C H, et al. Dynamic crystallography reveals spontaneous anisotropy in cubic GeTe[J]. Nature Materials, 2023, 22(3): 311-315.

[32] Hong M, Chen Z G, Yang L, et al. Realizing zT of 2.3 in $Ge_{1-x-y}Sb_xIn_yTe$ via reducing the phase-transition temperature and introducing resonant energy doping[J]. Advanced Materials, 2018, 30(11): 1705952.

[33] Mei Q, Liao C, Xu W, et al. Mn-alloying induced thermoelectric performance enhancement in GeTe through synergistic band engineering and lattice modulation[J]. Materials Today Energy, 2025, 53: 101972.

[34] Tsai Y F, Wei P C, Chang L, et al. Compositional fluctuations locked by athermal transformation yielding high thermoelectric performance in GeTe[J]. Advanced Materials, 2021, 33: 2005612.

[35] Yu Y, Zhou C, Ghosh T, et al. Doping by design: enhanced thermoelectric performance of GeSe alloys through metavalent bonding[J]. Advanced Materials, 2023, 35(19): 2300893.

[36] Zhi S, Li J, Hu L, et al. Medium entropy-enabled high performance cubic GeTe thermoelectrics[J]. Advanced Science, 2021, 8(12): 2100220.

[37] Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(19): 12123-12149.

[38] Zhong J, Liang G, Cheng J, et al. Entropy engineering enhances the thermoelectric performance and microhardness of $(GeTe)_{1-x}(AgSb_{0.5}Bi_{0.5}Te_2)_x$[J]. Science China Materials, 2023, 66(2): 696-706.

[39] Wang W, Zhang H, Zhang F, et al. Medium-entropy strategy advances thermoelectric performance in cubic-phase GeTe[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161275.

[40] Jiang Y, Yu J, Li H, et al. Chemical modulation and defect engineering in high-performance GeTe-based thermoelectrics[J]. Chemical Science, 2025, 16(4): 1617-1651.

[41] Zhu J, Tan X, Hong M, et al. Multiphase coherent nanointerface network enhances thermoelectric performance for efficient energy conversion and contactless thermosensation applications in GeTe[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(41): 2402552. [LinkOut]

[42] Zhang Q, Wang R, Song K, et al. Raised solubility in SnTe by $GeMnTe_2$ alloying enables converged valence bands, low thermal conductivity, and high thermoelectric performance[J]. Nano Energy, 2022, 94: 106940.

[43] 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[J]. Nano Energy, 2022, 101: 107576.

[44] Yu Y, Cojocaru-Mirédin O, Wuttig M. Atom probe tomography advances chalcogenide phase-change and thermoelectric materials[J]. Physica Status Solidi (a), 2024, 221(22): 2300425.

[45] Wuttig M, Schön C F, Lötfering J, et al. Revisiting the nature of chemical bonding in chalcogenides to explain and design their properties[J]. Advanced Materials, 2023, 35(20): 2208485.

[46] Wang W, Liu S, Wang Y, et al. Tailoring local chemical fluctuation of high-entropy structures in thermoelectric materials[J]. Science Advances, 2024, 10(25): eadp4372.

[47] Jiang B, Wang W, Liu S, et al. High figure-of-merit and power generation in high-entropy GeTe-based thermoelectrics[J]. Science, 2022, 377(6602): 208-213.

[48] Liu S, Wu D, Kong M, et al. High-entropy thermoelectric materials: advances, challenges, and future opportunities[J]. ACS Energy Letters, 2025, 10(2): 925-934.

[49] Moshwan R, Shi X L, Liu W D, et al. Entropy engineering: an innovative strategy for designing high-performance thermoelectric materials and devices[J]. Nano Today, 2024, 58: 102475.

[50] Zhang W T, Wang X Q, Zhang F Q, et al. Frontiers in high entropy alloys and high entropy functional materials[J]. Rare Metals, 2024, 43(10): 4639-4776.

[51] Hong M, Zou J, Chen Z G. Thermoelectric GeTe with diverse degrees of freedom having secured superhigh performance[J]. Advanced Materials, 2019, 31(14): 1807071.

[52] Liu C, Zhang Z, Peng Y, et al. Charge transfer engineering to achieve extraordinary power generation in GeTe-based thermoelectric materials[J]. Science Advances, 2023, 9(17): eadh0713.

[53] Liu M, Guo M, Lyu H, et al. Doping strategy in metavalently bonded materials for advancing thermoelectric performance[J]. Nature Communications, 2024, 15: 8286.

[54] Luo H, Shi X L, Liu Y, et al. Metavalent alloying and vacancy engineering enable state-of-the-art cubic GeSe thermoelectrics[J]. Nature Communications, 2025, 16: 3136.

[55] Liu X, Wang W, Wang Y, et al. Realizing high thermoelectric performance in GeTe-based supersaturated solid solutions[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(16): 2304029.

[56] Zhou Y, Cheng J, Hong M, et al. Orchestrating phase transition in GeTe thermoelectrics: an investigation into the role of electronegativity[J]. Nano Energy, 2024, 127: 109723.

[57] Xie C, Fan Y, Liu Z, et al. Enhancing thermoelectric efficiency in GeTe via tailored alloying and band engineering[J]. Chemistry of Materials, 2025, 37(13): 4917-4924.

[58] Zhang Q, Ti Z, Zhu Y, et al. Achieving ultralow lattice thermal conductivity and high thermoelectric performance in GeTe alloys via introducing Cu_2Te nanocrystals and resonant level doping[J]. ACS Nano, 2021, 15(12): 19345-19356.

[59] Zhang J X, Wang Q D, Sun B, et al. Optimizing thermoelectric performance through Sb doping in $Ge_{0.8}Mn_{0.1}Pb_{0.1}Te$ alloys[J]. Rare Metals, 2025, 44(9): 6585-6593.

[60] Zhang C, Wang C, Xie Y, et al. Se-Sm co-doping strategy for tuning the structural and thermoelectric properties of GeTe-PbTe based alloys[J]. Materials & Design, 2018, 157: 394-401.

[61] Liu M, Zhu J, Cui B, et al. High-performance lead-free cubic GeTe-based thermoelectric alloy[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(6): 100902.

[62] Ma B, Ren H, Zhang F, et al. All cubic-phase δ-TAGS thermoelectrics over the entire mid-temperature range[J]. Small, 2023, 19(17): 2206439.

[63] Zhang F, Ma B, Luo Y, et al. Promoted thermoelectric

performance in cubic-phase GeTe via grain-boundary phase elimination under phase diagram guidance[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17(22): 8691-8701.

[64] Chen S, Zhong Y, Cai J, et al. High thermoelectric performance of GeTe-MnTe alloy driven by spin degree of freedom[J]. Materials Today Physics, 2024, 43: 101393.

[65] Ghosh S, Nozariasbmarz A, Lee H, et al. High-entropy-driven half-Heusler alloys boost thermoelectric performance[J]. Joule, 2024, 8(12): 3303-3312.

[66] Guarneri L, Jakobs S, von Hoegen A, et al. Metavalent bonding in crystalline solids: how does it collapse?[J]. Advanced Materials, 2021, 33(39): 2102356.

[67] Perumal S, Roychowdhury S, Biswas K. High performance thermoelectric materials and devices based on GeTe[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(32): 7520-7536.

[68] Bu Z, Zhang X, Shan B, et al. Realizing a 14% single-leg thermoelectric efficiency in GeTe alloys[J]. Science Advances, 2021, 7(19): eabf2738.

[69] Hu M H, Li M, Wang D Z, et al. Revisiting cobalt dopability in GeTe system to design modulation-doped thermoelectrics[J]. Advanced Functional Materials, 2025, 35(20): 2421837.

[70] Jiang Y, Dong J, Zhuang H L, et al. Evolution of defect structures leading to high ZT in GeTe-based thermoelectric materials[J]. Nature Communications, 2022, 13: 6087.

[71] Jin Y, Wang D, Zhu Y, et al. Contrasting roles of trivalent dopants M (M = In, Sb, Bi) in enhancing the thermoelectric performance of $Ge_{0.94}M_{0.06}Te$[J]. Acta Materialia, 2023, 252: 118926.

[72] Jiang Y, Zhang Y, Wang X, et al. Boosting the thermoelectric properties of $Ge_{0.94}Sb_{0.06}Te$ via Trojan doping for high output power[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(42): 57218-57227.

[73] Li C, Song H, Dai Z, et al. High thermoelectric performance achieved in Sb-doped GeTe by manipulating carrier concentration and nanoscale twin grains[J]. Materials, 2022, 15(2): 406.

[74] Li J, Ma Z, Wang H, et al. Boosting thermoelectric properties of high-entropy chalcogenides through local structural distortion and tailored chemical bonding[J]. Journal of the American Chemical Society, 2025, 147(45): 41629-41638.

[75] Jin Y, Qiu Y, Pan C, et al. Advanced GeTe-based thermoelectrics: charting the path from performance optimization to devices[J]. Advanced Materials, 2025, 37(24): 2500802.

[76] Liu X, Ye Q, Yao R, et al. Blue phosphorus-like layered GeTe for high rate and long cycle Li-ion batteries[J]. Energy Storage Materials, 2023, 63: 103039.

[77] Liu S, Wang W, Xie L, et al. Realizing high thermoelectric performance in GeTe-based alloys without lead addition[J]. Advanced Functional Materials, 2026, 36(5): e10362.