

## 封面文章

GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 基外延薄膜的点缺陷调控及  
热电性能优化\*蒋达文<sup>1)</sup> 李珺杰<sup>1)†</sup> 苏婷婷<sup>1)</sup> 欧阳雨洁<sup>1)2)</sup>  
葛浩然<sup>1)</sup> 柳伟<sup>1)‡</sup> 唐新峰<sup>1)</sup>

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术全国重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学, 材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

(2025 年 12 月 23 日收到; 2026 年 2 月 2 日收到修改稿)

GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 基化合物作为 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基化合物的衍生物, 具有低晶格热导率和高热电性能潜力. 缺陷结构调控是 GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 性能优化的有效途径, 然而缺陷结构的实验表征及其影响电输运的机制仍需实验来揭示. 为了解决这一难题, 本研究采用分子束外延技术在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) 衬底上成功制备出高结晶质量的 GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>(0001) 基薄膜, 并开展了本征缺陷结构的实验研究. 结果发现, 增加 Bi 束流会抑制 Ge<sub>Bi</sub> 和 Te<sub>Bi</sub> 反位缺陷的形成, 导致电子浓度呈现先增大后降低的趋势. Bi 束流达到 0.075 Å/s 时将实现从 GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 向 GeBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> 的物相转变. 此时, 薄膜保持高的迁移率 (48.2 cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>), 同时获得高达 1.35 × 10<sup>5</sup> S·m<sup>-1</sup> 的电导率以及接近 114 μV·K<sup>-1</sup> 的 Seebeck 系数. 最终, GeBi<sub>4</sub>Te<sub>7</sub> 薄膜在 300 K 和 400 K 分别获得了优异的功率因子, 达 1.3 mW·m<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup> 和 1.7 mW·m<sup>-1</sup>·K<sup>-2</sup>, 是目前 GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 基材料体系报道的最好水平之一. 本研究为 GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 基材料的结构调控和性能优化提供了新思路.

关键词: GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 基薄膜, 分子束外延, 本征点缺陷, 电输运性能

DOI: 10.7498/aps.75.20251751

CSTR: 32037.14.aps.75.20251751

## 1 引言

过去几十年, 国际社会持续推动碳减排和清洁能源利用, 使得新能源材料的研发成为材料科学领域的重要发展方向. 作为一种具有显著应用价值的新能源材料, 热电材料能够实现热能与电能之间的高效相互转换<sup>[1-8]</sup>. 热电材料的能量转换效率通过热电优值  $ZT$  来衡量. 通常  $ZT$  值表示为 Seebeck 系数 ( $S$ )、载流子电导率 ( $\sigma$ )、晶格热导率 ( $\kappa_L$ ) 和载流子热导率 ( $\kappa_e$ ) 的函数, 即  $ZT = S^2\sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$ , 其中  $T$  表示温度,  $S^2\sigma$  被定义为功率因子 ( $PF$ )<sup>[9]</sup>.

因而,  $ZT$  值的优化从本质上依赖功率因子  $PF$  的提升和晶格热导率  $\kappa_L$  的降低. 迄今为止, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基热电材料凭借其优异的室温热电性能 ( $ZT \approx 1.0$ ), 已成为该领域研究最深入、应用最成熟的体系, 在 5G 光模块精密温控和可穿戴设备自供电系统等高新技术领域发挥着不可替代的作用<sup>[10-18]</sup>.

作为 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 基材料的衍生物, 三元 IV-V-VI 族化合物因其复杂的晶体结构和较低的  $\kappa_L$  而备受关注<sup>[19,20]</sup>. 其中, GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 化合物作为典型的例子, 在室温至中温范围内表现出高热电性能潜力. GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 的主要优势在于其低  $\kappa_L$ , 在 350 K 时达 0.29 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup><sup>[21]</sup>. Zhang 等<sup>[22]</sup> 报道 GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> 存

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2024YFF0505900) 和国家自然科学基金 (批准号: 52571255) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lijunjie2012@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: w.liu@whut.edu.cn

在阳离子无序排列, 且 Dong 等<sup>[23]</sup>发现  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  材料中 Ge 原子存在偏离中心位移, 是产生低  $\kappa_L$  的来源. 上述结构特征也导致较低的载流子迁移率, 限制了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  热电性能的提升.  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  材料的热电性能优化策略主要包括缺陷工程、引入共振能级和调节电子-声子耦合特性等. Yin 等<sup>[24]</sup>提出了一种过量 Ge 转变电导类型结合次生相 ( $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ) 调控费米能级的策略, 且  $\text{Ge}_{1.45}\text{Bi}_2\text{Te}_4$  样品在 423 K 的  $ZT$  值达 0.22, 有效解决了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基材料载流子浓度难以优化的关键问题. Chen 等<sup>[25]</sup>通过在 Ge 的晶格位置掺杂 In 元素, 不仅引入了共振能级, 提升了材料的 Seebeck 系数, 还引入了强声子散射, 显著降低了材料的  $\kappa_L$ . 通过调控 In 掺杂量优化电子浓度和抑制双极效应,  $\text{Ge}_{0.97}\text{In}_{0.03}\text{Bi}_2\text{Te}_4$  样品在 523 K 时获得最高  $ZT$  值 0.42, 并且在 323—573 K 范围内平均  $ZT$  值高达 0.36, 较原始单晶材料的热电性能有了显著提升. 此外, Dong 等<sup>[23]</sup>通过 Sb 掺杂调控 p 型到 n 型的传导转变, 并实现了电和热运输的协同优化, 在  $\text{Ge}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{Bi}_2\text{Te}_4$  组分处  $ZT$  值达到了 0.45(在 523 K 下), 是该体系目前报道的最高值.

目前  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  材料的研究主要集中于块体材料. 由于锗是一种战略性贵重元素, 使用  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜将大幅减少锗的消耗量, 更具经济价值. 然而,  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜方面的研究很欠缺, 并且其中本征点缺陷的类型及其如何影响电运输的规律仍需要实验进行阐明. 因此, 本文通过分子束外延 (MBE) 技术在  $\text{Al}_2\text{O}_3(000l)$  衬底上生长单晶化的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜, 利用组成 (本征缺陷) 调控显著优化了薄膜的电运输性能. 扫描隧道显微镜 (STM) 发现  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  中存在  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  和  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  反位缺陷以及 Te 空位 ( $V_{\text{Te}}$ ). 减小 GeTe/Bi 束流比, 显著优化了缺陷结构和载流子运输. 性能最优的薄膜样品在 300 K 和 400 K 的功率因子分别达  $1.3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  和  $1.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 是目前  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基材料体系报道的最好水平之一.

## 2 实验方法

$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜的外延生长使用  $\text{Al}_2\text{O}_3(000l)$  衬底, 在商用 MBE 系统 (Octoplus300, Dr. Eberl MBE-Komponenten GmbH) 中完成. 我们使用高纯度自制 GeTe 化合物 (纯度 99.99%)、单质 Bi 源 (纯度 99.999%) 和单质 Te 源 (纯度 99.9999%) 用

于薄膜生长, 上述元素的蒸发使用标准 Knudsen 源炉. 为了缓释  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  衬底之间的晶格失配, 提高薄膜生长质量, 我们在衬底表面及在较高温度生长一层高质量的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜作为缓冲层 (厚度  $\sim 4.2 \text{ nm}$ , 约 3 个七原子层厚度).  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  缓冲层的生长工艺参数 (生长温度  $T_{\text{sub}}$ 、退火温度  $T_{\text{Ann}}$ 、束流大小  $\Phi$ ) 如下:  $T_{\text{sub}} = 588 \text{ K}$ ,  $T_{\text{Ann}} = 623 \text{ K}$ ,  $\Phi_{\text{GeTe}} = 0.09 \text{ \AA/s}$ ,  $\Phi_{\text{Bi}} = 0.045 \text{ \AA/s}$ ,  $\Phi_{\text{Te}} = 0.4 \text{ \AA/s}$ . 为了制备不同 Bi 含量的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜, 我们固定  $T_{\text{sub}} = 588 \text{ K}$ ,  $\Phi_{\text{GeTe}} = 0.09 \text{ \AA/s}$  和  $\Phi_{\text{Te}} = 0.4 \text{ \AA/s}$  不变, 通过改变 GeTe/Bi 的束流比 ( $R$ ) 获得了一系列薄膜样品. 薄膜的厚度采用台阶仪 (DektakXT, Bruker) 测量, 结果列于补充材料表 S1 ([online](#)).

$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜的生长状态采用反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 进行原位监控. 所制备  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜的元素化学价态和半定量成分分析采用 X 射线光电电子能谱 (XPS) 进行表征, 且使用角分辨光电电子能谱 (ARPES) 表征其电子能带结构 (He-I 光源,  $h\nu = 21.2 \text{ eV}$ ). 缺陷结构使用 STM (LT-STM, CreaTec Fisher & Co. GmbH), 在液氮温度下进行表征. XPS, ARPES 和 STM 通过超高真空传输管道与 MBE 薄膜生长系统连接, 保证样品制备、转移和测量都在超高真空条件下进行. 薄膜厚度采用台阶仪进行测定 (DektakXT, Bruker). 采用 X 射线衍射 (XRD, Smartlab, Rigaku) 检验薄膜的物相结构. 室温至 500 K 的电运输性能 (包括电导率和 Seebeck 系数) 的测量使用商用热电性能测试系统 (CTA, 中国北京柯锐欧技术有限公司) 进行测量, 电导率与 Seebeck 系数的测量误差范围分别在  $\pm 3\%$  与  $\pm 5\%$  以内. 低温下的霍尔系数 ( $R_{\text{H}}$ ) 和电导率使用综合物性测试系统 (PPMS-9T, 美国 Quantum 公司) 进行测试, 采用标准四探针测量模式. 薄膜样品的电子浓度 ( $n$ ) 和载流子迁移率 ( $\mu$ ) 分别利用公式  $n = 1/(R_{\text{H}}q)$  和  $\mu = R_{\text{H}}\sigma$  ( $q$  为电子电量) 计算获得.

## 3 结果与讨论

$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  具有六方晶体结构, 属于菱方晶系, 空间群为  $R\bar{3}m$ . 该材料由 Te-Bi-Te-Ge-Te-Bi-Te 七原子层沿  $c$  轴方向逐层堆垛形成, 其层内原子通过共价键连接, 而相邻层之间通过范德瓦耳斯力结

合,如图 1(a) 所示. 在  $T_{\text{sub}} = 588$  K 和不同 GeTe/Bi 的束流比 ( $R = 9/3.5-9/7.5$ ) 条件下, 本工作成功制备出一系列单晶化的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜. 所生长的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜具有清晰且明亮的 RHEED 条纹, 且在衍射图中可见明显的菊池线, 表明其获得了高结晶质量 (见图 1(b) 和图 S1 (online)). 薄膜的 XPS 半定量分析结果表明, 如图 1(c) 和图 S2 (online) 所示, 随着 Bi 束流从  $0.035$   $\text{\AA}/\text{s}$  增至  $0.075$   $\text{\AA}/\text{s}$ , 其对应于 Ge/Bi 的摩尔比从 3.3 增至 7.1, 符合束流比的变化趋势. 图 1(d) 为外延生长薄膜的 XRD 图谱. 薄膜的 XRD 衍射峰能被  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  (000*l*) 和  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ (000*l*) 所检索, 表明实现了高质量的外延制备. 在 Bi 束流为  $0.035-0.065$   $\text{\AA}/\text{s}$  时, 薄膜的衍射峰对应于  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  物相, 且低角度衍射峰较为尖锐, 表明薄膜结晶质量优异. 然而, 当 Bi 束流增至  $0.075$   $\text{\AA}/\text{s}$  时, 薄膜物相对应于  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  物相. 这是由于过量的 Bi 与 Te 结合形成五原子层的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 导致薄膜的物相由  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  转变为  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ .

图 2(a)—(e) 和图 S3 (online) 分别显示了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜沿  $\Gamma$ - $K$  和  $\Gamma$ - $M$  方向的 ARPES 电子能带结构. 所有薄膜的费米能级均穿过导带, 说明其具有强的 n 型传导特性. 通过 Bi 束流的调控,

我们观察到费米能级发生了相应的变化. 通过提取  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜在  $k = 0$  处的能量分布曲线 (EDCs), 如图 2(f) 所示, 可发现  $\Phi_{\text{Bi}}$  增大促使费米能级呈现先向导带深处移动, 而后向价带方向移动的趋势.  $\Phi_{\text{Bi}} = 0.075$   $\text{\AA}/\text{s}$  条件下生长的  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜相比其他组分薄膜 ( $\Phi_{\text{Bi}} = 0.035-0.065$   $\text{\AA}/\text{s}$ ) 变化不明显, 包括导带和价带的能量-动量关系几乎保持不变. 同时也发现, 所有薄膜的禁带中间出现清晰的拓扑表面态 (TSS) 以及能带出现交叉的狄拉克锥 (DP), 这与文献 [26-28] 报道  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基化合物是一类拓扑绝缘体材料相吻合. 拓扑表面态是该材料体系的重要结构特征, 其在超薄以及费米能级处于 TSS 的条件下显著贡献电输运. 因而, 本研究中强 n 型的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基厚膜 (膜厚为  $45-125$  nm) 的电输运主要受到导带的影响, 而拓扑表面态的贡献是次要影响.

本研究通过 STM 观测了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜中本征点缺陷结构的类型, 如图 3 所示. 从大范围的 STM 表面形貌图可知, 薄膜基体中存在少量的缺陷富集区 (见图 3(a), (b)), 同时薄膜中存在  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  和  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  反位缺陷以及 Te 空位 ( $\text{V}_{\text{Te}}$ ) 等主导缺陷结构 (见图 3(a)—(e)). 根据 STM 测量原理 [29-32], 点缺陷的原子尺度 STM 表面形貌由缺陷处的局域

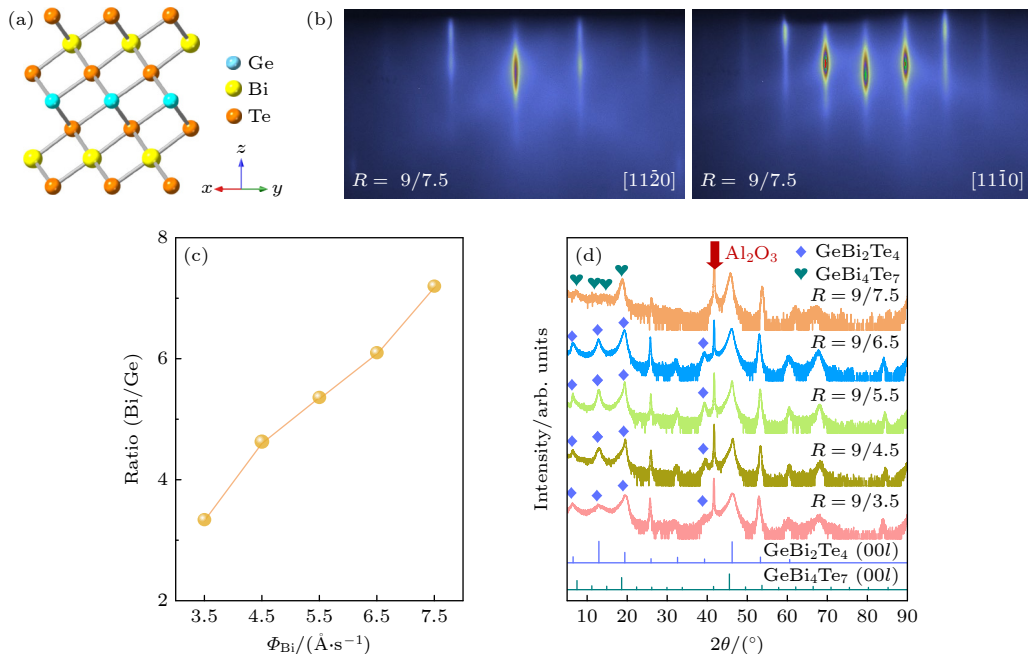


图 1 (a) 六方相  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  的晶体结构; (b)  $T_{\text{sub}} = 588$  K 和  $R = 9/7.5$  条件下生长薄膜的 RHEED 图谱; (c) 薄膜 XPS 半定量成分分析结果; (d)  $T_{\text{sub}} = 588$  K 条件下, 不同束流比 ( $R$ ) 生长  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1. (a) Crystal structure of hexagonal phase  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ ; (b) RHEED patterns of the film grown under  $T_{\text{sub}} = 588$  K and  $R = 9/7.5$ ; (c) the semi-quantitative composition analysis of fabricated films from XPS measurements; (d) XRD patterns of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films grown under  $T_{\text{sub}} = 588$  K at different GeTe/Bi flux ratios ( $R$ ).

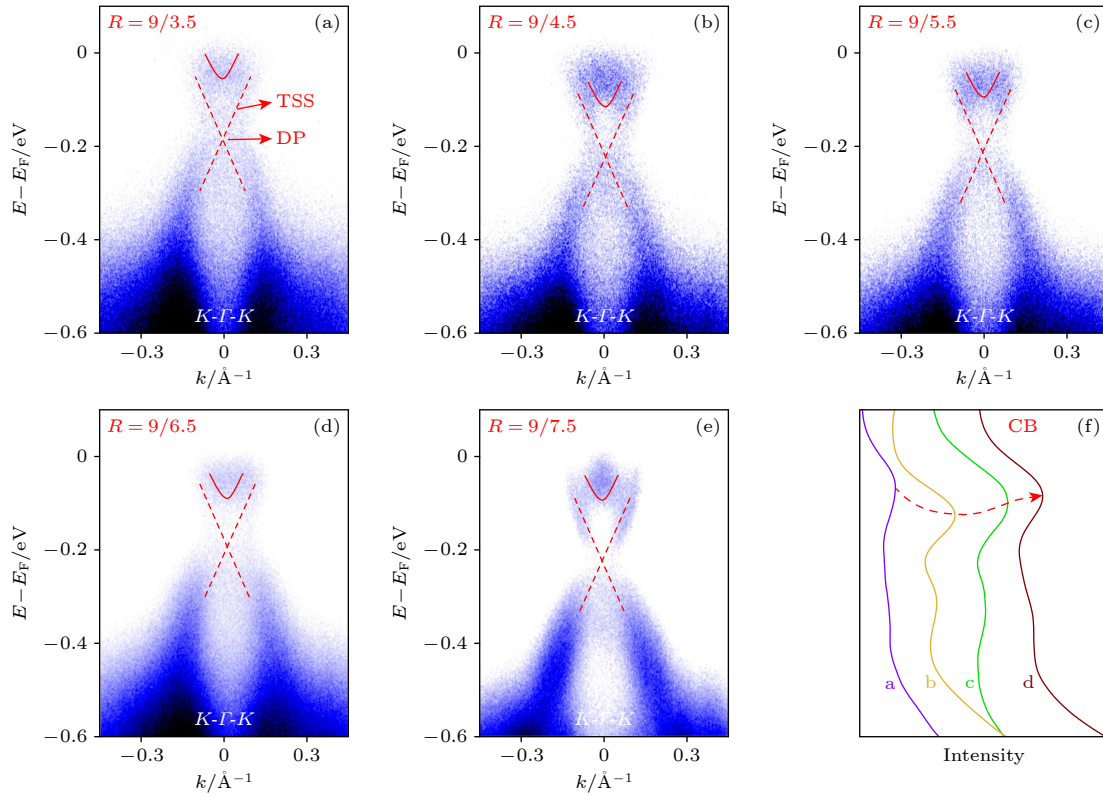


图 2 (a)–(e)  $T_{\text{sub}} = 588$  K,  $R = 9/3.5$ – $9/7.5$  条件下生长  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜沿  $\Gamma$ - $K$  方向的 ARPES 电子能带结构图; (f)  $k = 0$  处的能量分布曲线 (EDCs), 红色虚线箭头标识费米能级的移动方向

Fig. 2. (a)–(e) ARPES electronic band structures along the  $\Gamma$ - $K$  direction of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films grown under  $T_{\text{sub}} = 588$  K and  $R = 9/3.5$ – $9/7.5$ ; (f) energy distribution curves (EDCs) obtained at  $k = 0$  for  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films; the red dashed arrows indicate the moving direction of Fermi level.

电子态与原子高度的变化共同决定。例如, 点缺陷在表面的扩展范围决定其在表面的深度位置, 明暗衬度决定了局域态密度的高低以及局域凸起或凹陷。由图 3(e) 可知, 缺陷结构在正偏压 (空态) 和负偏压 (满态) 条件下都呈现暗三角形形貌, 说明该缺陷是位于第 2 层的  $\text{Ge}_{\text{Bi}_2}$  反位缺陷<sup>[33]</sup>。该三角形的大小与第 2 层缺陷的特征吻合, 且 Ge 原子序数明显小于 Bi 原子, 此时局域的塌陷导致出现暗的形貌衬度。亮的三角形形貌归类为位于第 2 层的  $\text{Te}_{\text{Bi}_2}$  反位缺陷, 其在正偏压下衬度更亮, 说明其 n 型缺陷特征。其在负偏压下亮色三角形被暗衬度包围, 这来源于 Te 原子与 Bi 原子的半径差, 与文献<sup>[31,34]</sup>的结果一致。另外, 点状特征的黑空洞显然是高度作为主导因素的表层  $\text{V}_{\text{Te}_1}$  缺陷, 此时孔洞结构在正负偏压下都是暗衬度。上述结果为我们理解薄膜工艺参数调控  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的点缺陷结构和电输运性能提供了借鉴。

图 4 和图 S4 (online) 描述了所制备  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的电输运性能。所有薄膜的霍尔系数和

Seebeck 系数均为负值, 证实了这些薄膜的 n 型传导特征, 与 ARPES 测试中费米能级位于导带内部的结果一致。如图 4(a) 和表 S2 (online) 所示, 随着 Bi 束流由  $0.035 \text{ \AA/s}$  增大到  $0.075 \text{ \AA/s}$  时, 室温下的电子浓度整体呈现先增加后下降的趋势, 符合图 2 中费米能级的变化规律。由于缺陷结构演变是产生电子浓度变化的根源, 上述变化规律应该来源于 p 型缺陷  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  和 n 型缺陷  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  随 Bi 束流的增大而减小, 它们浓度发生相对变化所致。相应地, 电子浓度的降低以及缺陷形成的抑制共同减小了对载流子的散射, 使得迁移率由  $\Phi_{\text{Bi}} = 0.035 \text{ \AA/s}$  时的  $18.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  显著提高到  $\Phi_{\text{Bi}} = 0.075 \text{ \AA/s}$  时的  $48.2 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $\Phi_{\text{Bi}} = 0.075 \text{ \AA/s}$  条件下制备的  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜获得高迁移率也与结构转变有关, 其结构相比  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜包含了高迁移率的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  功能层。相比文献<sup>[25]</sup>结果,  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的迁移率要明显高于多晶块体的迁移率 ( $15$ – $20 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 而低于单晶块体的迁移率 ( $\sim 60 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[23]</sup>, 这分别来源于薄膜的择优取

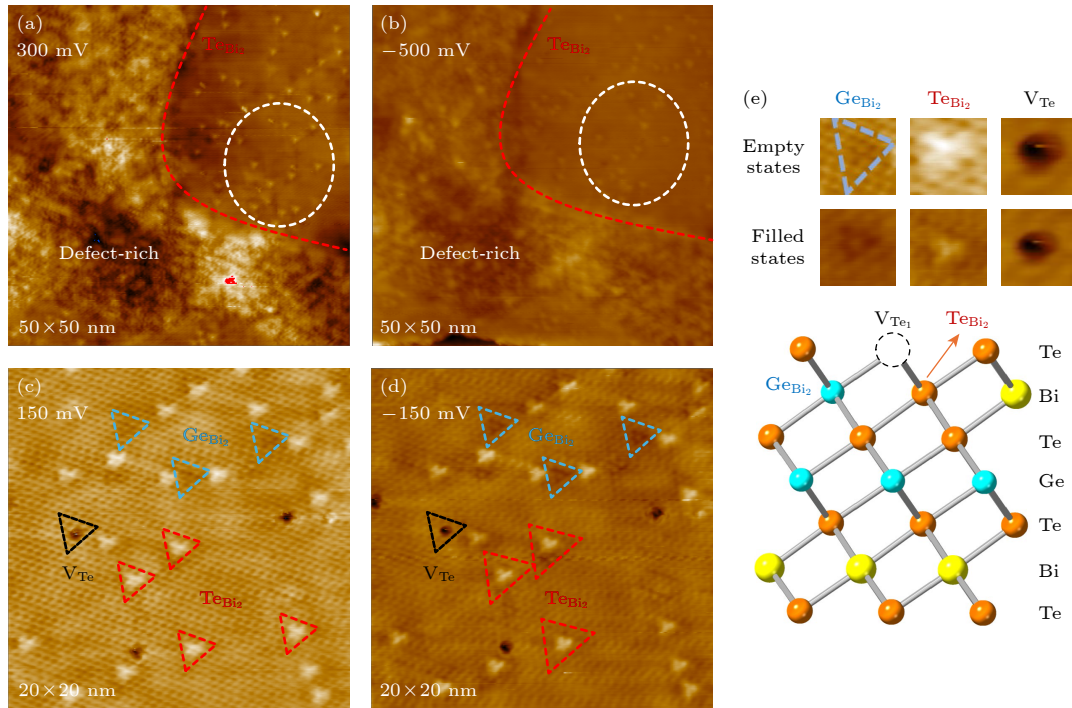


图 3 (a)–(d)  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  薄膜在正负偏压下的高分辨 STM 表面形貌; (e)  $\text{GeBi}_2$ ,  $\text{TeBi}_2$  和  $\text{V}_{\text{Te}}$  点缺陷在正负偏压的 STM 形貌图  
 Fig. 3. (a)–(d) High resolution STM surface morphologies of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  thin film under positive and negative bias; (e) STM defect topographies of  $\text{GeBi}_2$ ,  $\text{TeBi}_2$ , and  $\text{V}_{\text{Te}}$  defects under positive and negative bias.

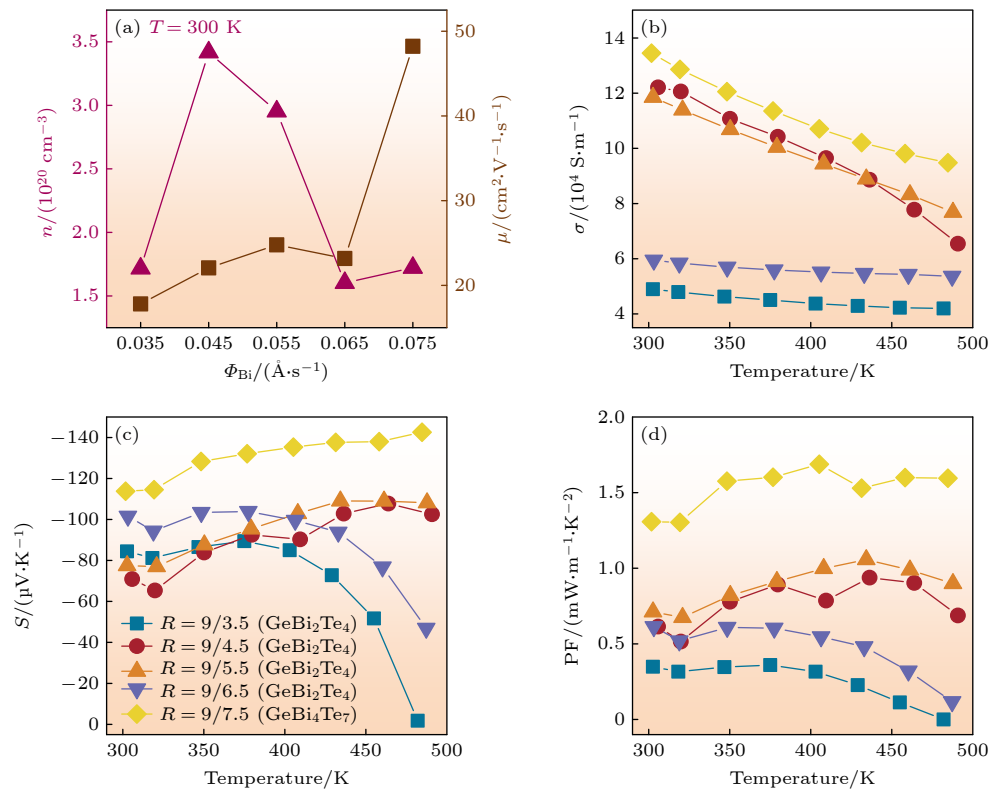


图 4 (a)  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的室温电子浓度和迁移率随 Bi 束流 ( $\Phi_{\text{Bi}}$ ) 的变化; (b)–(d)  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的电输运性能随温度变化  
 Fig. 4. (a) Electron density and mobility at room temperature of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films as a function of Bi content ( $\Phi_{\text{Bi}}$ ); (b)–(d) temperature dependent electrical properties for  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films.

向优化以及薄膜中的高密度缺陷结构与界面结构。此外,所有薄膜在室温附近迁移率与温度呈现  $\mu \propto T^b$  关系 ( $b = -0.2 \sim -0.5$ ), 说明  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的载流子散射机制以声学声子散射为主, 与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  薄膜中的结果相似<sup>[31]</sup>。总的来讲,  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的电导率主要受到迁移率的影响, 因而, Bi 束流的增大显著增大了薄膜在测量温区的电导率 (见图 4(b))。此外, 薄膜的 Seebeck 系数主要受到电子浓度的影响, 其绝对值随 Bi 含量的增大而增大 ( $\Phi_{\text{Bi}} = 0.045 \text{ \AA/s}$  样品除外)。  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  的载流子浓度获得所有样品中最低的室温电子浓度为  $1.72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  以及最高的室温 Seebeck 系数绝对值, 达  $114 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。由于  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜总体上电子浓度很高, 其在测量温区都没有发现显著的本征激发 (由 Seebeck 系数随温度升高而降低来揭示), 这使得薄膜在近室温附近的平均功率因子 PF 较高。最终, 得益于缺陷调控带来的高迁移率以及电子浓度与 Seebeck 系数的协同优化,  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  样品的 PF 在室温下达到  $1.3 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 峰值 PF 接近

$1.7 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 相比未优化样品提高了 100% 以上。我们选用文献报道的晶格热导率 ( $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ ,  $\kappa_L = 0.45 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[25]</sup>;  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ ,  $\kappa_L = 0.80 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[23]</sup>) 与经验的洛伦兹常数 ( $L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ ) 计算了热电优值  $ZT$ 。根据表 S2 (online) 所列室温功率因子, 电性能优异的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  与  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜的室温  $ZT$  值预计可达 0.68 和 0.76, 明显高于文献<sup>[21–25]</sup>报道的 0.2–0.5, 因而展现出良好的室温热电性能潜力。采用单抛物带模型<sup>[9]</sup> 计算了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的载流子有效质量 ( $m^*$ ), 如图 S4(c) (online) 所示。结果表明, 薄膜的  $m^*$  在  $1.3m_0 \sim 1.7m_0$  范围内变化, 且 PF 最优的薄膜获得最高的  $m^*$ , 表明高的电性能也与电子能带结构有关。

根据物相以及电子浓度随 Bi 束流的关系, 我们推导了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜缺陷调控与物相转变的演变规律, 如图 5(a) 所示。随着 Bi 含量的增大,  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  和  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  反位缺陷的形成能相应会增大, 导致缺陷浓度逐渐减小, 这导致薄膜的电子浓度先增加后减少和迁移率显著增大。而在最高的 Bi 含量处

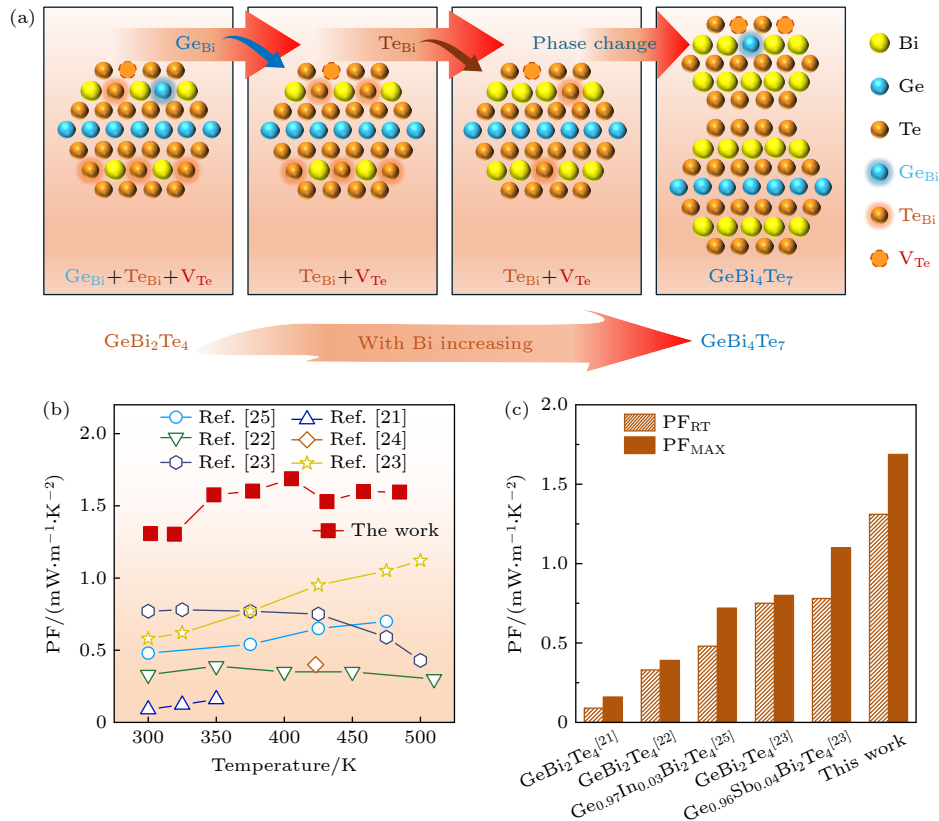


图 5 (a)  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜中本征缺陷与结构随 Bi 束流演变的示意图; (b), (c) 本工作最优  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜与文献报道  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基块体样品的 PF 对比

Fig. 5. (a) Schematic diagram of intrinsic defects and structure evolution with varying the Bi flux for  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films; (b), (c) the comparison of PF between the best  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  thin film (in this work) and  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based bulk materials in literature reports.

(超过掺杂极限), 过量的 Bi 将与 Te 原子结合形成 5 原子层的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 并与七原子层的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  交叠堆垛形成  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ . 图 5(b), (c) 比较了本研究性能最优  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜与最近文献报道的  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基块体的  $PF$  [21–25]. 所制备  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜在整个测量温区的  $PF$  为  $1.3\text{--}1.6\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 明显优于文献报道结果, 这与缺陷和结构优化导致高的迁移率和有效质量有关. 另一方面, 优化的  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜获得室温功率因子 ( $PF_{\text{RT}}$ ) 和最高功率因子 ( $PF_{\text{MAX}}$ ) 分别为  $1.3\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  和  $1.7\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 相比文献报道块体  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基材料的数值分别提升了 80% 和 50%.

## 4 结 论

本研究利用分子束外延在  $\text{Al}_2\text{O}_3(000\text{l})$  衬底上成功制备出高结晶质量  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜, 通过改变 Bi 束流实现了本征缺陷 ( $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  和  $\text{Te}_{\text{Bi}}$ ) 的浓度及物相 ( $\text{GeBi}_2\text{Te}_4 \rightarrow \text{GeBi}_4\text{Te}_7$ ) 的可控调节. STM 和载流子输运表征揭示了缺陷演变规律, 高 Bi 束流抑制缺陷的形成, 并显著提高了迁移率. 优化的  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  薄膜获得电导率和 Seebeck 系数的协同优化, 表现出优异的热电性能, 其  $PF$  在 300 和 400 K 分别达 1.3 和  $1.7\text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 是目前该材料体系的最好水平之一. 本研究通过缺陷与结构调控显著提升了  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜的功率因子. 值得注意的是, 高密度的点缺陷和复杂的层状结构预计能显著散射声子和降低晶格热导率, 有利于高  $ZT$  值的获得. 后续工作将聚焦于  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  基薄膜热导率的精确测量与调控, 以大幅度优化  $ZT$  值.

## 参考文献

[1] Uher C 2016 *Materials Aspect of Thermoelectricity* (New York: Taylor & Francis Group) pp39–94  
 [2] He J, Tritt T M 2017 *Science* **357** eaak9997  
 [3] Shakouri A 2011 *Annu. Rev. Mater. Res.* **41** 399  
 [4] Shi X L, Zou J, Chen Z G 2020 *Chem. Rev.* **120** 7399  
 [5] Tan G J, Zhao L D, Kanatzidis M G 2016 *Chem. Rev.* **116** 12123  
 [6] Xiao Y, Zhao L D 2020 *Science* **367** 1196  
 [7] Liu W, Tan X, Yin K, Liu H, Tang X, Shi J, Zhang Q, Uher C 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 166601  
 [8] Yang G S, Sang L, Yun F F, Mitchell D R, Casillas G, Ye N, See K, Pei J, Wang X G, Li J F, Snyder J, Wang X L 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008851  
 [9] Chen L D, Liu H R, Si X 2018 *Thermoelectric Materials and Devices* (Beijing: Science Press) pp16–39 (in Chinese) [陈立

东, 刘睿恒, 史迅 2018 *热电材料与器件* (北京: 科学出版社) 第 16–39 页]  
 [10] Cheng R, Ge H R, Huang S P, Xie S, Tong Q W, Sang H, Yan F, Zhu L Y, Wang R, Liu Y, Hong M, Uher C, Zhang Q J, Liu W, Tang X F 2024 *Sci. Adv.* **10** eadn9959  
 [11] Lu Y, Zhou Y, Wang W, Hu M Y, Huang X G, Mao D S, Huang S, Xie L, Lin P J, Jiang B B, Zhu B, Feng J H, Shi J X, Lou Q, Huang Y, Yang J M, Li J H, Li G D, He J Q 2023 *Nat. Nanotechnol.* **18** 1281  
 [12] Tang X F, Li Z W, Liu W, Zhang Q J, Uher C 2022 *Interdiscipl. Mater.* **1** 88  
 [13] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597  
 [14] Wang Y L, Zhu W, Deng Y, Fu B, Zhu P C, Yu Y D, Li J, Guo J J 2020 *Nano. Energy* **73** 104773  
 [15] Yang S Q, Qiu P F, Chen L D, Shi X 2021 *Small Science* **1** 2100005  
 [16] Zheng Z H, Shi X L, Ao D W, Liu W D, Li M, Kou L Z, Chen Y X, Li F, Wei M, Liang G X, Fan P, Lu G Q, Chen Z G 2023 *Nat. Sustain.* **6** 180  
 [17] Li R Y, Luo T T, Li M, Chen S, Yan Y G, Wu J S, Su X L, Zhang Q J, Tang X F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 097101 [李睿英, 罗婷婷, 李貌, 陈硕, 鄢永高, 吴劲松, 苏贤礼, 张清杰, 唐新峰 2024 *物理学报* **73** 097101]  
 [18] Li Q, Chen S, Liu K K, Lu Z Q, Hu Q, Feng L P, Zhang Q J, Wu J S, Su X L, Tang X F 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 097101 (in Chinese) [李强, 陈硕, 刘可可, 鲁志强, 胡芹, 冯丽萍, 张清杰, 吴劲松, 苏贤礼, 唐新峰 2023 *物理学报* **72** 097101]  
 [19] Gan Y, Huang Y D, Miao N H, Zhou J, Sun Z M 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 4189  
 [20] Fang W Y, Rao X X, Cheng J, Xue P, Sheng X F, Liu C J, Zhang P C 2023 *Vacuum* **216** 112490  
 [21] Singh N K, Soni A 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 123901  
 [22] Zhang H, Lu L, Mi S B 2022 *J. Mater. Chem. C* **10** 854  
 [23] Dong J F, Hu L, Liu J, Liu Y K, Jiang Y L, Yu Z L, Tan X Y, Suwardi A, Zheng Q, Li Q, Li J F, Dravid V P, Yan Q Y, Kanatzidis M G 2024 *Adv. Funct. Mater.* **34** 2314499  
 [24] Yin L C, Liu W D, Shi X L, Gao H, Li M, Wang D Z, Wu H, Kou L, Guo H, Wang Y, Liu Q, Chen Z G 2022 *Chem. Eng. J.* **433** 133775  
 [25] Chen P, Zhang B, Zou H J, Gong X N, Yan Y C, Li J W, Zhang D L, Han G, Lu X, Wu H, Zhou Y, Zhou X Y, Wang G Y 2023 *Chem. Eng. J.* **467** 143529  
 [26] Neupane M, Xu S Y, Wray L A, et al. 2012 *Phys. Rev. B.* **85** 235406  
 [27] Okamoto K, Kuroda K, Miyahara H, et al. 2012 *Phys. Rev. B.* **86** 195304  
 [28] Wang L L 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 094201  
 [29] Jiang Y, Sun Y Y, Chen M, et al. 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 066809  
 [30] Netsou A M, Muzychenko D A, Dausy H, Chen T, Song F, Schouteden K, Bael M J V, Haesendonck C V 2020 *ACS Nano* **14** 13172  
 [31] Zhang M, Liu W, Zhang C, Xie S, Li Z, Hua F Q, Luo J F, Wang Z H, Wang W, Yan F, Cao Y, Liu Y, Wang Z Y, Uher C, Tang X F 2021 *ACS Nano* **15** 5706  
 [32] Zhu L Y, Cheng R, Ge H R, et al. 2025 *Mater. Today Energy* **49** 101843  
 [33] Ouyang Y, Li C, Ge H, et al. 2026 *Adv. Funct. Mater.* **36** e20735  
 [34] Zhang M 2021 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [张敏 2021 博士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]

COVER ARTICLE

# Point defect engineering and thermoelectric performance optimization of $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films\*

JIANG Dawen<sup>1)</sup> LI Junjie<sup>1)†</sup> SU Tingting<sup>1)</sup> OUYANG Yujie<sup>1)2)</sup>

GE Haoran<sup>1)</sup> LIU Wei<sup>1)‡</sup> TANG Xinfeng<sup>1)</sup>

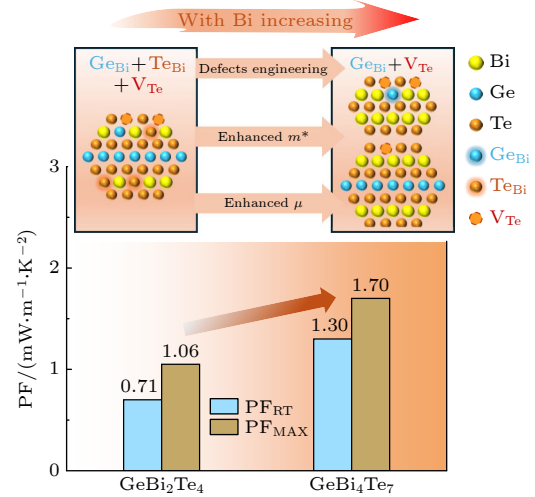
1) (State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

2) (International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

( Received 23 December 2025; revised manuscript received 2 February 2026 )

## Abstract

$\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based materials have attracted considerable attention for thermoelectric applications due to their low lattice thermal conductivity, which arises from complex crystal structures and cation disorder. Point defect engineering serves as an effective strategy for optimizing the thermoelectric performance of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ . However, experimental characterization of point defects and their influence on electrical transport properties still requires further investigation. To address this issue, this study successfully fabricated a series of highly crystalline  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  (000 $l$ )-based thin films on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (000 $l$ ) substrates using the molecular beam epitaxy (MBE) technique. The Bi flux was systematically varied from 0.035  $\text{\AA}/\text{s}$  to 0.075  $\text{\AA}/\text{s}$  to investigate its role in tuning intrinsic point defects and inducing a possible phase transition. Scanning tunneling microscope (STM) measurements identified  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  and  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  antisite defects as the dominant point defects in  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ . Angle-resolved photoemission spectroscopy (ARPES) is employed to probe the electronic band structure of  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  (000 $l$ ) films, revealing linearly dispersive topological surface states across the bulk band gap and a Fermi level ( $E_{\text{F}}$ ) positioned within the conduction band. The electron density initially increased and subsequently decreased with increasing Bi flux, consistent with the  $E_{\text{F}}$  shift trend observed by ARPES-likely due to the synergistic effect of p-type  $\text{Ge}_{\text{Bi}}$  and n-type  $\text{Te}_{\text{Bi}}$  antisite defects. Moreover, when the Bi flux reached 0.075  $\text{\AA}/\text{s}$ , the film underwent a phase transition from  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$  to  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$ . The optimized  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  thin film exhibited the highest room-temperature carrier mobility of 48.2  $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  among all samples, achieving excellent power factors of 1.3  $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  at 300 K and 1.7  $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  at 400 K-among the highest values reported for  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based materials. The key findings of this work lie in the direct visualization of intrinsic point defects and the discovery of high-performance  $\text{GeBi}_4\text{Te}_7$  with a high carrier effective mass. These results demonstrate that point defect engineering combined with phase structure regulation is effective for optimizing carrier transport and electrical properties in both  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based materials.



**Keywords:**  $\text{GeBi}_2\text{Te}_4$ -based thin films, molecular beam epitaxy, intrinsic point defects, electrical transport properties

DOI: [10.7498/aps.75.20251751](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251751)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251751](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251751)

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2024YFF0505900) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52571255).

† Corresponding author. E-mail: [lijunjie2012@whut.edu.cn](mailto:lijunjie2012@whut.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [w.liu@whut.edu.cn](mailto:w.liu@whut.edu.cn)

## GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>基外延薄膜的点缺陷调控及热电性能优化

蒋达文 李珺杰 苏婷婷 欧阳雨洁 葛浩然 柳伟 唐新峰

### Point defect engineering and thermoelectric performance optimization of GeBi<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-based thin films

JIANG Dawen LI Junjie SU Tingting OUYANG Yujie GE Haoran LIU Wei TANG Xinfeng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090807 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251751

CSTR: 32037.14.aps.75.20251751

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251751>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### MnTe单晶薄膜的外延制备、本征点缺陷结构及电输运优化

epitaxial growth, intrinsic point defects and electronic transport optimization of MnTe films

物理学报. 2022, 71(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212350>

#### 石墨烯/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>柔性热电薄膜及其面内散热器件的设计制备与性能评价

Design, fabrication and performance evaluation of graphene/Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> flexible thermoelectric films and in-plane heat dissipation devices

物理学报. 2022, 71(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220358>

#### 二维磁性过渡金属卤化物的分子束外延制备及物性调控

Two-dimensional magnetic transition metal halides: molecular beam epitaxy growth and physical property modulation

物理学报. 2022, 71(12): 127505 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220727>

#### TiO薄膜的制备及电输运性质

Preparation and electrical transport properties of TiO thin films

物理学报. 2023, 72(22): 227302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231083>

#### 硒直接掺杂获得宽温区高性能n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电材料

Selenium direct doping obtained high-performance-n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thermoelectric materials with a wide temperature range

物理学报. 2026, 75(3): 227302 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20250853>

#### n型Bi<sub>2x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3y</sub>Se<sub>y</sub>基化合物的缺陷结构调控与电热输运性能

Defect structure regulation and thermoelectric transfer performance in n-type Bi<sub>2x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3y</sub>Se<sub>y</sub>-based compounds

物理学报. 2024, 73(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240098>