

Mg₃X₂ (X = Bi, Sb)热电输运性质的研究进展

张文婷

温州大学电气与电子工程学院, 浙江 温州

收稿日期: 2026年6月17日; 录用日期: 2026年7月17日; 发布日期: 2026年7月27日

摘 要

Mg₃X₂ (X = Bi, Sb)基Zintl相化合物因其独特的“电子晶体-声子玻璃”特性, 已成为中低温热电领域的研究热点。文章系统综述了Mg₃Sb₂与Mg₃Bi₂两类材料在晶体结构、能带特征、热输运及电输运性能方面的研究进展。在热输运方面, 分析单晶本征低热导率的物理机制, 探讨合金化、纳米结构化及元素掺杂对增强声子散射、降低晶格热导率的调控作用。在电输运方面, 重点讨论了通过调控Mg化学计量比和掺杂实现高热电优值的策略, 同时也总结了p型材料性能优化的主要路径, 介绍了单晶Mg₃Bi₂高性能制冷器件的研究突破。

关键词

Mg₃Sb₂, Mg₃Bi₂, Zintl相, 热电材料, 晶格热导率, 热电优值

Research Progress on the Thermoelectric Transport Properties of Mg₃X₂ (X = Bi, Sb)

Wenting Zhang

College of Electrical and Electronic Engineering, Wenzhou University, Wenzhou Zhejiang

Received: June 17, 2026; accepted: July 17, 2026; published: July 27, 2026

Abstract

Mg₃X₂ (X = Bi, Sb)-based Zintl phase compounds have emerged as a research focus in mid-to-low temperature thermoelectrics owing to their distinctive “electron crystal-phonon glass” characteristics. This review systematically summarizes recent progress on Mg₃Sb₂ and Mg₃Bi₂ concerning their crystal structures, band features, thermal transport, and electrical transport properties. For thermal transport, this study analyzes the physical origin of the intrinsically low lattice thermal conductivity in single crystals and discusses the roles of alloying, nanostructuring, and elemental doping in enhancing phonon scattering and reducing lattice thermal conductivity. For electrical transport, this

study highlights strategies for achieving high thermoelectric performance by tuning Mg stoichiometry and doping, while also summarizing major routes for optimizing p-type materials. Additionally, a breakthrough in high-performance cooling devices based on single-crystal Mg_3Bi_2 is introduced.

Keywords

Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 , Zintl Phase, Thermoelectric Materials, Lattice Thermal Conductivity, Thermoelectric Figure of Merit

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

热电(TE)材料可以直接将热能和电能相互转换,在发电余热回收、汽车制造和空间探测器等领域有着广泛的应用。TE 材料的性能可以通过品质因数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ 来量化,其中 S 、 κ 、 σ 和 T 分别是塞贝克系数、热导率、电导率和绝对温度。 $S^2\sigma$ 是功率因子,热导率 κ 由载流子热导率(κ_e)和晶格热导率(κ_L)贡献组成。一般来说, S 、 κ 、 σ 等系数之间的复杂耦合阻碍了材料 TE 性能的显著提高。

在近百年热电材料研究探索中,多个材料体系的无量纲热电优值 zT 值已获得优化。目前唯一实现商业化应用的 Bi_2Te_3 基复合材料已经得到广泛使用,同时也是室温附近性能最优异的一类热电材料[1]。在传统热电材料中, PbX ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)基复合材料在中温区的热电性能研究同样始终是关注的重点。随着热电材料的发展过程,仍有很多新材料在不断被探索和发掘。例如,具有本征晶格孔洞的笼状方钴矿 CoSb_3 基化合物热电材料[2]、较为成熟的 SiGe 基高温热电材料[3]、中高温半赫斯勒(Half-Heusler)热电材料[4]、 Cu_2Se 基热电材料[5]、 SnX ($X = \text{S}, \text{Se}$)基复合材料[6]、IV-VI 族化合物中的 GeTe 基复合材料[7]以及 Zintl 化合物[8]。Zintl 相化合物热电材料作为众多热电材料中的一类,表现出“电子晶体”及“声子玻璃”的特征,能够提高材料的热电转化效率, Mg_3X_2 ($X = \text{Bi}, \text{Sb}$)就是众多 Zintl 相化合物中的两种。

2. 基本结构

Zintl 相化合物[9]以 CaAl_2Si_2 为结构原型,分子式通常写作 AB_2C_2 。其中 A 表示阳离子,A 可为碱土金属或稀有金属, B_2C_2 则表示带负电的聚阴离子。由于 A 和 B_2C_2 之间电负性差异显著,价电子完全转移到了 B_2C_2 一侧。阳离子因为电正性较强而向阴离子基团提供电子,阴离子基团内部则通过成键满足共价键规则。然而,结构中阴、阳离子基团间的电负性差异较小,电荷转移程度低于离子键模型的预期,从而形成均质或异质的金属键。复杂阴离子或半金属构成的共价键网络组成了 Zintl 阴离子(或过渡金属离子)基团,展现出具有“电子晶体”特征电子结构。而 Zintl 结构中的阳离子部分,可通过掺杂或合金化引入原子质量在晶格中的起伏,既实现载流子浓度的精确调控,又增强对声子的散射作用。此外,Zintl 相特有的层状结构也有助于增强声子散射并阻碍其输运,表现出“声子玻璃”的特征。Zintl 相材料因同时具备“电子晶体”与“声子玻璃”的双重特性,显著改善了其热电输运性能,从而优化了热电性能。在 Zintl 相中,“电子晶体”与“声子玻璃”的功能区域彼此独立,可在不影响电子传输的前提下有效降低材料的热导率,即拥有相互分离的导电网络与导热网络。这种晶体结构能够使高导电性和低导热性得以有效统一,进而赋予材料优异的热电性能[10]。

Mg_3X_2 ($X = \text{Bi}, \text{Sb}$)就是众多 Zintl 相化合物中的两种。由于晶体结构相同,此处以 Mg_3Bi_2 为例进行

详细的介绍。作为 Mg 基 Zintl 相热电材料, 半金属 Mg_3Bi_2 具有抗 $\alpha\text{-La}_2\text{O}_3$ 型的菱形晶体结构, 空间群为 $P\bar{3}m1$ [11]。作为 CaAl_2Si_2 型 Zintl 相化合物, Mg_3Bi_2 可看作由 Mg^{2+} 与 $[\text{Mg}_2\text{Bi}_2]^{2-}$ 构成, 存在两种不同配位方式: Mg1 与 Bi 形成八面体配位, 以及 Mg2 与 Bi 形成四面体配位[12]。 Mg_3Bi_2 晶胞结构如图 1 所示。

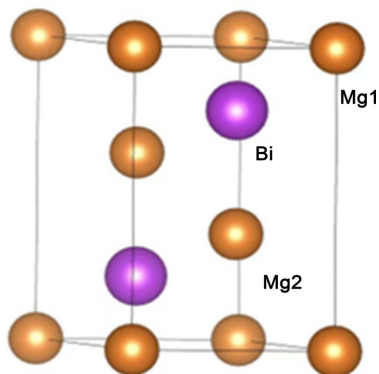


Figure 1. Mg_3Bi_2 unit cell

图 1. Mg_3Bi_2 晶胞结构

3. 能带结构

Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的能带结构并列于图 2 中。 Mg_3Sb_2 是一种间接半导体, 计算出的带隙范围为 0.4 至 0.7 eV, 而 Mg_3Bi_2 预计是费米能级 E_F 附近电子和空穴共存的拓扑节点线半金属。从图 2(a) 中, 很容易观察到 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的价带最大值(VBM)均位于第一布里渊区中心 Γ 点附近(图 2(b))。相反, 导带最小值(CBM)位于 M^*L^* 方向上的 U^* 点, 远离高对称点。为了同时展示 VBM 和 CBM 的形状和谷数, 图 2(c) 提供了 Mg_3Bi_2 的费米面。 Mg_3Bi_2 的 VBM 和 CBM 有两个明显的特征。首先, 有 6 个电子袋, 但只有 1 个空穴袋, 这表明 CBM 中的能带简并性 N_v 为 6, 而 VBM 的能带简并性 N_v 为 1。高 N_v 通常被认为有利于高 TE 性能, CBM 和 VBM 能带简并性的差异能够解释 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 显示出更好的 n 型 TE 性能的原因[11]。

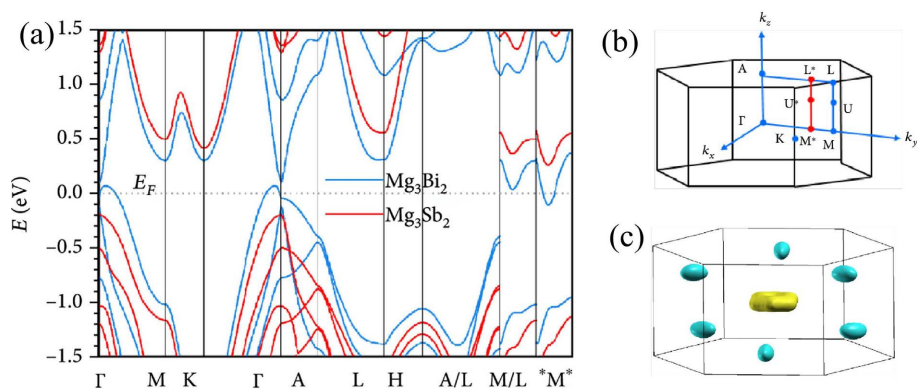


Figure 2. (a) Band structure of Mg_3Sb_2 and Mg_3Bi_2 ; (b) Brillouin zone (BZ) and high-symmetry points in BZ of the trigonal structure; (c) The diagram of Fermi surfaces of Mg_3Bi_2 [11]

图 2. (a) Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 的能带结构图; (b) 三角结构的布里渊区中的高对称点; (c) Mg_3Bi_2 费米表面[11]

Mg_3Sb_2 的电子结构利用 GGA108 或 LDA109 等传统泛函会低估带隙, 而使用 TB-mBJ 势进行的计算

会给出更准确的带隙, 接近实验值。能带结构通常都是沿着高对称性 k 路径计算的, 这通常会忽略低对称性 k 点处的实际 CBM。如图 3 所示 Mg_3Sb_2 显示出 0.6 eV 的间接带隙, VBM 位于 Γ 点, CBM 位于 CB1 点。此外, 在 K 点处的 CB1 极值上方有一个次要带最小值。两个能带最小值 CB1 和 K 之间的小能量差为 0.078 eV, 表明由于费米函数的热展宽, 它们甚至可以被视为在高温下有效收敛[13]。

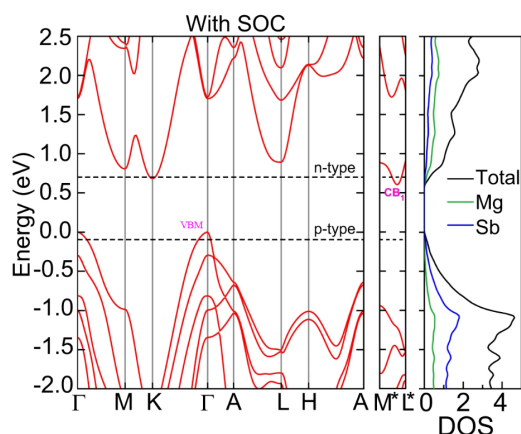


Figure 3. Band structure and partial density of states of Mg_3Sb_2 by TB-mBJ potential with SOC [13]

图 3. TB-mBJ 电势与 SOC 的 Mg_3Sb_2 能带结构和部分态密度[13]

4. 热输运性质

获得最大热电优值需要兼顾高泽贝克系数和电导率以实现高功率因数, 同时也要维持低热导率来确保较大的温差。然而实现更高 zT 的难点在于 S 、 σ 、 T 与 κ 是通过载流子浓度、散射机制和能带结构等因素彼此紧密耦合[14]。在不使其他参数恶化的情况下优化某一个参数是具有难度的。迄今为止, 有两种方法被广泛证实为提高 zT 的有效途径, 一个是最大化功率因数, 另一个是最小化热导率[15] [16]。通过能带简并[17]-[19]、谐振态[20] [21]、能量过滤[22]、电子散射操纵[23]等方法已经被成功用于提高功率因数中。纳米结构和多尺度分层结构[24] [25]也被用于降低晶格热导率。此外, 还有多数研究都聚焦于材料上, 比如 SnSe 、 Cu_2Se 、方钴矿以及 Zintl 化合物, 这些体系通常具有低导热率、复杂晶体结构以及声子非谐性等特点[26]-[29]。

在高性能热电材料的探索中, Zintl 化合物因其声子玻璃和电子晶体性质, 有着低晶格热导率的特点, 而受到广泛关注。Zhu 等人基于从头开始分子动力学计算和单晶 Mg_3Sb_2 实验测量相结合的综合研究, 测量 Mg_3Sb_2 单晶在 300 K 以上的 κ_L , 通过图 4(a)观察到 Mg_3Sb_2 中 κ_L 的弱温度依赖性, 理论值 $T^{-0.48}$, 测量值 $T^{-0.57}$, 通过实验加热和冷却曲线相互重叠, 表明单晶 Mg_3Sb_2 在实验最高温度 773 K 以下是热稳定的, 晶格热导率都低于 $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。从图 4(b)中发现还发现 300 K 和 700 K 两种温度下, 主导 κ_L 的声子频率通常低于 3.5 THz, 并且大多在 0.5 到 2.5 THz 之间集中在低频区域[30]。而 J. Xin 等人采用自熔法成功生长了 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 单晶, 观测了 120 K 温度以下的晶格热导率。在贫镁合成环境下, 所得单晶均表现出 p 型输运特性, 其中 Mg_3Sb_2 表现出典型的半导体行为。 Mg_3Sb_2 的晶格热导率表现出正常的温度依赖性, 其中 κ_L 首先随着温度的升高而增加, 在 12 K 和 8.7 K 附近达到峰值, 然后在更高的温度下降低。在 20 K 以上, 由于声子 Umklapp 散射占主导地位, Mg_3Sb_2 的 $\kappa_L(T)$ 表现出接近 T^{-1} 的关系。通过对比还发现了单晶 Mg_3Sb_2 的晶格热导率仅比多晶样品高 15% 左右[31]。

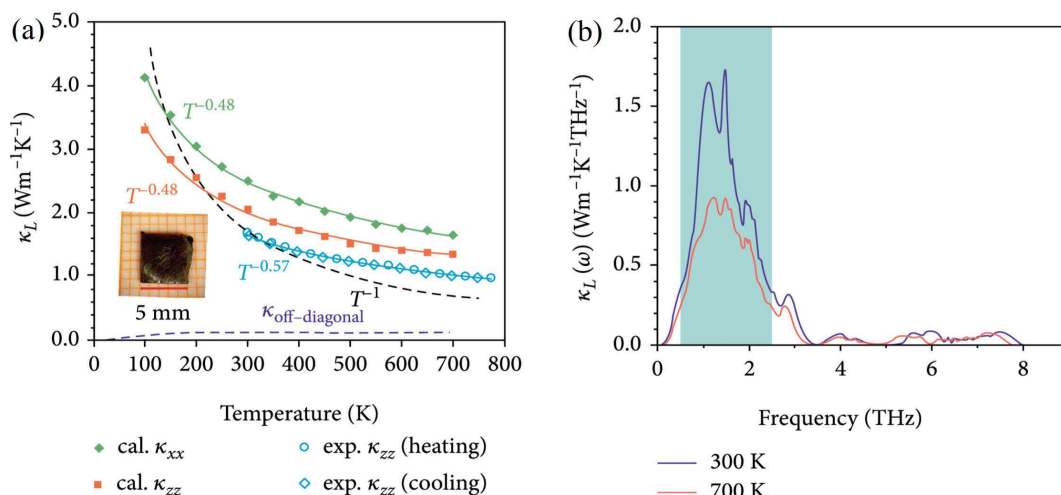


Figure 4. (a) Temperature-dependent lattice thermal conductivity (κ_L) from theoretical calculations (solid symbols) and experimental measurements (open symbols). The black dashed line represents the typical T^{-1} relationship. The purple dashed line indicates the off-diagonal thermal conductivity of Mg_3Sb_2 . The inset shows an Mg_3Sb_2 single crystal grown by the self-flux method using Sb as the flux; (b) Frequency-dependent lattice thermal conductivity (κ_L) of Mg_3Sb_2 at 300 K and 700 K [30]

图 4. (a) 理论(实心符号)和实验(中空符号)与温度相关的 κ_L 。黑色虚线表示典型的 T^{-1} 关系。紫色虚线表示的是 Mg_3Sb_2 的非对角导热系数。插图是以 Sb 为助熔剂, 采用自熔盐法生长的 Mg_3Sb_2 单晶; (b) 在 300 K 和 700 K 温度下, κ_L 在 Mg_3Sb_2 中的频率依赖关系[30]

除了单晶的研究, 还有对材料合金固溶的研究发现, Shi 等人总结了制备的固溶体可以进一步显著降低晶格热导率。如图 5 所示, 在与 Mg_3Bi_2 合金化的 Mg_3Sb_2 中, κ_L 已成功降低至约 $0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。还发现了与原始 Mg_3Sb_2 相比, 纳米结构的参与还可以通过晶界的强声子散射有效降低 κ_L 。结合这两种策略, 由于 Bi/Sb 替代的声子散射, 纳米结构 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$ 显示出比纳米结构 Mg_3Sb_2 更低的晶格热导率[24]。除了 Bi 与 Sb 的合金以外, Hu 等人通过互补键合分析揭示了 Cd 合金 Mg_3Sb_2 中低晶格热导率的根源, 发现了 Sb 和 Cd 之间 5p-4d 能级反键态引起的化学键减弱和晶格不稳定性, 会引发了巨大的非谐性, 从而增加了声子散射, 以及键的异质性增强 Umklapp 声子散射。键的弱化和重元素合金化会软化声子模式并显著降低群速度, 测量到在 773 K 时获得了约 $0.33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 的超低晶格热导率[32]。

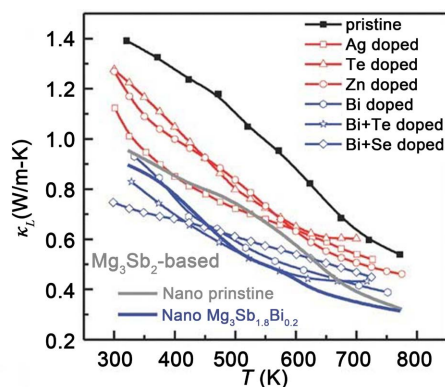


Figure 5. Temperature-dependent lattice thermal conductivity of Mg_3Sb_2 -based materials [24]

图 5. Mg_3Sb_2 基材料的晶格热导率随温度的变化[24]

在掺杂方面, Wang 等人研究了 Sn 掺杂对 Mg_3Sb_2 基材料热电性能的影响。晶界增加、Sn 掺杂和晶格畸变被认为是不同波长声子散射机制的重要组成部分, 可以增强声子散射, 从而降低晶格热导率。探究了 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) 与温度相关的热传输特性, 得到 $x = 0.04$ 时晶格热导率最低, 最低为 $0.84 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [33]。Song 等人通过一步放电等离子体烧结方法成功合成了 Ag 掺杂的 Mg_3Sb_2 样品。能够观测到所有 Ag 掺杂样品的 κ_L 值大致服从 T^{-1} 依赖性, 表明 Umklapp 过程占主导地位。对比纯 Mg_3Sb_2 的室温热导率为 $1.39 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 大多数 Ag 掺杂 Mg_3Sb_2 样品的热导率值低于未掺杂 Mg_3Sb_2 。 $\text{Mg}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}_2$ ($x = 0.005 \sim 0.01, 0.025$) 样品显示总热导率随 Ag 含量的增加而下降。对于 $\text{Mg}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}_2$ ($x = 0.025$) 时, 晶格热导率最低, 在 $300 \sim 725 \text{ K}$ 时, 热导率范围为 1.12 至 $0.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [34]。

此外, Bhardwaj 等人采用高能球磨和放电等离子体烧结对块状 Mg_3Sb_2 和 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$ 进行纳米结构处理, 两种纳米结构材料的晶格热导率均有所下降。在室温下分别获得了块状 Mg_3Sb_2 和纳米结构 Mg_3Sb_2 的晶格热导率为 $1.38 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $0.94 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 而块状 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$ 和纳米结构 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$ 在室温下的晶格热导率为 $1.18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $0.90 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。纳米结构 Mg_3Sb_2 和 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$ 样品在室温下的晶格热导率比各自的块体对应物低约 31% 和 24%, 晶格热导率的降低主要归因于纳米结构样品中更强的边界散射[35]。发现总热导率和晶格热导率没有显著差异, 晶格热导率占总热导率的很大一部分, 因为电子热导率由于电导率值非常低所以可以忽略不计。

5. 电输运性质

Mg_3Bi_2 热电材料凭借其“声子玻璃-电子晶体”的特殊晶体结构, 加上组成元素无毒且储量丰富, 已经成为当前研究的热点[36]-[38]。由于固有 Mg 空位缺陷的存在, 在早期研究中集中于探索 p 型 Mg_3Bi_2 热电材料的热电性能[39][40]。这类材料虽然具备较低的热导率与较高的塞贝克系数, 但因其载流子浓度较低会导致比较高的电阻率, 整体热电性能仍不理想[41]。随着研究不断深入, 发现掺杂 Na、Li、Ag 等一价元素取代 Mg 位点, 可使 p 型 Mg_3Bi_2 材料的 zT 值提升至 0.7 左右[42]。相较于 p 型, n 型 Mg_3Bi_2 基材料表现出更优秀的热电性能[43]。2016 年 Tamaki 等人[44]在合成 Mg_3Bi_2 合金时, 借助过量 Mg 的添加实现了 Mg_3Bi_2 的 n 型传导, 并结合 Te 的掺杂优化内部载流子, 能够于 716 K 时获得 1.5 的 zT 值, 同时指出额外 Mg 是能够实现 n 型传导的关键。2018 年, 休斯敦大学的 Shuai 等人[45]通过调整合成过程中的初始成分 Mg 含量, 解释了 n 型 Mg_3Bi_2 体系的来源问题, 确认 Mg 空位缺陷是 n 型 Mg_3Bi_2 的关键因素, 并表明阳离子缺陷在 n 型 Mg_3Bi_2 材料中的作用。此后, 围绕 n 型 Mg_3Bi_2 基材料热电性能的优化开展了大量研究。在过量 Mg 存在的前提下, 通过在 Sb/Bi 位置掺杂硫族元素(即 S、Se、Te)可调节其载流子浓度[46]。当掺杂元素由 S 换为 Se 和 Te 时, 外源缺陷更稳定, 掺杂极限提高, 从而使 n 型 Mg_3Bi_2 材料的载流子浓度升高[47]。除 Sb/Bi 位点掺杂之外, 在 Mg 位点引入三价稀土元素(如 Y [48]-[51]、La/Ce [52]), 同样可以优化热电性能。Pan 等采用密封钽管一步 Mg-flux 法生长出了 n 型 $\text{Mg}_3(\text{Bi}, \text{Sb})_2$ 合金单晶, 掺 Y 的 $\text{Mg}_3\text{Bi}_{1.25}\text{Sb}_{0.75}$ 单晶在 315 K 时 zT 值高达 0.82 [53]。Mo 等发现在 Mg_3Bi_2 材料中掺杂 Se 原子后, $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.59}\text{Se}_{0.01}$ 和 $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.4}\text{Sb}_{0.95}\text{Se}_{0.005}$ 的 zT 峰值分别在 498 K 和 300 K 时达到 1.24 与 0.82 [54]。Shi 等研究表明, 在 $\text{Mg}_{3.05-x}\text{Sc}_x\text{BiSb}$ 材料中掺杂 Sc, 使 $\text{Mg}_{3.045-x}\text{Sc}_{0.005}\text{BiSb}$ 材料在 $300 \sim 500 \text{ K}$ 范围内的平均 zT 值达到 1.1 [55]。Shang 等对掺 La 的 n 型 $\text{Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}$ 材料进行研究, 发现在适量掺杂下 525 K 时 zT 值最高为 0.75 [56]。Chen 等通过在 $\text{Mg}_{3.20}(\text{Sb}_{0.3}\text{Bi}_{0.7})_{1.99}\text{Te}_{0.01}$ 中掺入 Co 得到 $\text{Mg}_{3.185}\text{Co}_{0.015}(\text{Sb}_{0.3}\text{Bi}_{0.7})_{1.99}\text{Te}_{0.01}$, 并在 525 K 时 zT 值为 1.03 [57]。

Mg_3Sb_2 基材料被称为商业 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 的潜在替代材料。自 1966 年 Brecht 和 Kendall 首次将 Mg_3Sb_2 化合物作为 p 型热电材料报道以来[58], 众多研究者对 p 型 Mg_3Sb_2 热电材料开展了深入系统研究。p 型 Mg_3Sb_2 基材料最显著的特点是热导率低。但由于载流子浓度很低约为 10^{17} cm^{-3} , 其电导率也相应偏低。

因此,研究者聚焦于通过优化电导率来提升其热电性能。比如在 Mg 的位点掺杂 Zn、Ag、Mn 或者在 Sb 位点掺杂 Bi 原子等,最终使 zT 值在 773 K 达到 0.7。然而由于 p 型 Mg_3Sb_2 价带顶仅有一个能谷,简并度低,其 zT 值很难有较大的突破[59][60]。在 2016 年 Tamaki 等发现通过添加额外的 Mg 并掺入少量 Te,可以有效抑制 Mg 空位的形成,成功制备出 n 型 Mg_3Sb_2 基材料,其 zT 在 750 K 时达到 1.6 [44],这一结果对 Mg_3Sb_2 热电材料的研究具有革命性意义,也打破了以往对 Mg_3Sb_2 材料的认知,由此掀起 n 型 Mg_3Sb_2 基材料研究热潮。其中, Zhang 等连续发表多篇论文,报道在 Mg_3Sb_2 阴离子位点重掺杂 Bi 和少量硫族元素,可以显著改变 n 型 Mg_3Sb_2 在高温区的热电性能[61]-[63]。Mao 等[64]发现在 Mg 位点掺杂一系列过渡族元素(W, Ni, Mo, V, Zn, Fe, Co, Hf, Ta 等)可有效提升 n 型 Mg_3Sb_2 基材料在 300 K~500 K 温度范围的迁移率,进而提高电导率,可有效改善材料在低温区的热电性能,平均 zT 约为 1.10。其主要原因在于过渡族元素将体系中原本占主导的离子散射转变为混合散射(离子散射与声子散射共同作用)。宋等[65]对 n 型 $\text{Mg}_{3.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 的各向异性进行研究表明,在(001)面上由于形变使在室温下霍尔迁移率提升至 $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$, 获得更高电导率,室温功率因子达到了 $18 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 使得平均 zT 值更高。

p 型 Mg_3Sb_2 基材料热电性能落后于 n 型,其原因从能带结构和缺陷化学两个层面理解。在能带结构上, Mg_3Sb_2 价带顶位于布里渊区中心 Γ 点,其能带简并度 N_v 仅为 1,而导带因具有多能谷特征($N_c = 6$),使得 n 型材料在相同载流子浓度下可获得更高的泽贝克系数和功率因子,价带简并度低意味着态密度有效质量小,限制了泽贝克系数的提升空间。在缺陷化学层面, Mg_3Sb_2 中 Mg 空位的形成能非常低,本征条件下材料倾向于呈现 p 型导电特性,但载流子浓度通常仅约 10^{17} cm^{-3} ,远低于优化热电性能所需的最佳浓度(约 $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$),低载流子浓度导致电导率严重不足,成为制约 p 型性能的主要障碍[66]。

从掺杂优化载流子浓度、能带工程提升简并度、纳米结构降低热导率三个方向开展了大量尝试。在 Mg 位掺杂 Na、Li、Ag 等一价元素可有效增加空穴浓度。例如, Shuai 等通过 Na 掺杂将 $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_x\text{Sb}_2$ 的载流子浓度提升至 $1.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 在 773 K 获得 $zT \approx 0.6$ [67]。然而,过量掺杂往往导致载流子迁移率下降,且掺杂浓度存在溶解度极限。将共掺杂策略用于协同优化电热性能。例如, Ag 和 Bi 共掺杂 ($\text{Mg}_{2.94}\text{Ag}_{0.06}\text{Sb}_{0.9}\text{Bi}_{0.1}$)可实现载流子浓度从 $3.50 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 提升至 $7.88 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 同时得益于 Bi 合金化引起的晶格畸变和纳米析出相增强声子散射,晶格热导率在 723 K 降至 $0.48 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 最终获得 $zT \approx 0.85$ [68]。能带工程方面,通过合金化具有不同晶体场分裂能的 CaAl_2Si_2 型化合物来调节价带结构,是近年来 p 型性能突破的重要方向。 Mg_3Sb_2 的价带由 Γ 点处的二重简并 $p(x, y)$ 轨道和非简并 p_z 轨道构成,晶体场分裂能 $\Delta \approx -0.4 \text{ eV}$ 。通过合金化 YbZn_2Sb_2 ($\Delta \approx -0.01 \text{ eV}$)可有效降低 $|\Delta|$, 促进轨道排列(orbital alignment), 从而提升价带简并度和电学性能。在此基础上,进一步引入 YbCd_2Sb_2 进行熵工程合金化,并结合 Ag 掺杂优化空穴浓度,最终在 $(\text{Mg}_{3.07}\text{Ag}_{0.03}\text{Sb}_2)_{0.5}(\text{YbZn}_{1.2}\text{Cd}_{0.8}\text{Sb}_2)_{0.5}$ 中获得 $zT_{\text{max}} \approx 1.34$ (773 K)和 $zT_{\text{avg}} \approx 0.77$ (323~773 K), 这是目前 p 型 Mg_3Sb_2 基材料的最高报道值[69]。纳米结构化和熵工程被用于降低晶格热导率, Bhardwaj 等通过高能球磨制备纳米结构 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.8}\text{Bi}_{0.2}$, 室温晶格热导率降至 $0.90 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [35]。熵工程通过引入多组元固溶(如 Yb、Zn、Cd)增强质量场和应力场涨落,可显著抑制声子输运。

6. 材料制备工艺及其对性能的影响

Mg_3X_2 基热电材料的制备工艺是连接微观结构与宏观热电性能的关键环节。由于 Mg 元素具有高蒸气压和强化学活性,传统的熔体生长和粉末烧结面临坩埚腐蚀、成分偏离和氧化等挑战。为此,研究者发展了多种晶体生长与多晶制备技术,并通过工艺参数调控实现对晶粒尺寸、缺陷类型和结构的控制,进而影响电热输运性能。

其中晶体生长方法主要包括温度冷却法、定向凝固法、助熔剂法和助熔剂坩埚下降法。温度冷却法通过缓慢降温使高温熔体自发析晶,可获得面内尺寸约 67 mm 的片状单晶,但晶体尺寸有限。助熔剂法

利用 Sb 或 Bi 作为助熔剂,在较低温度(如 Mg_3Sb_2 晶体生长温度约 $850^\circ\text{C}\sim 630^\circ\text{C}$)下生长晶体,有效抑制了 Mg 挥发,可获得厚度 $0.2\sim 1.5\text{ mm}$ 的层片状晶体。助熔剂坩埚下降法在获得大尺寸块状晶体方面更具竞争力,被认为是制备高质量 Mg_3X_2 晶体的关键技术。单晶研究对揭示本征热电性能和各向异性具有重要意义,例如 Mg_3Sb_2 单晶的晶格热导率仅比多晶样品高约 15%,表明多晶中的晶界散射对降低热导率贡献有限[66]。

在多晶制备工艺中,放电等离子体烧结(SPS)和高能球磨结合机械合金化被广泛应用。通过高能球磨可实现纳米结构化,显著增强晶界对声子的散射。例如,纳米结构 Mg_3Sb_2 的室温晶格热导率($0.94\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)比块体对应物($1.38\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)低约 31%。SPS 快速烧结有助于保留纳米晶粒尺寸并抑制晶粒过度生长,同时可通过调节烧结温度、压力和时间来调控致密度和晶粒尺寸[66]。

缺陷与结构调控方面,通过调整初始配料中的 Mg 含量(如添加过量 Mg)可补偿 Mg 挥发损失并抑制 Mg 空位形成,这是实现从 p 型到 n 型导电类型转变的关键。掺杂元素的引入(如 Ag 掺杂 Mg 位、Bi 固溶 Sb 位)会导致晶格畸变和点缺陷形成,增强声子散射。值得注意的是, Mg_3Sb_2 晶体在(001)面表现出明显的解理倾向,结构化样品在面内方向可获得更高的载流子迁移率,从而提升电导率。例如, n 型 $\text{Mg}_{3.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 在(001)面的霍尔迁移率高达 $10^5\text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,室温功率因子达到 $18\text{ }\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ [66]。

7. 应用

固态热电制冷器能够利用电力直接抽热,在电子制冷中发挥着至关重要的作用。提高材料在亚环境温度下的热电性能对于推进冷却技术至关重要。Ma 等制备了一种单晶的 Mg_3Bi_2 基材料,它具有很高的电子迁移率,热电优值在 300 K 和 250 K (沿 ab 面)分别达到 1.05 和 0.87,优于商用 n 型 $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 。基于 n 型单晶 $\text{Mg}_3\text{Bi}_{1.497}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_{0.003}$ 和 p 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 制作了热电制冷器(单级和双级器件),如图 6 所示。在 350 K 的热端温度下,双级制冷器的最大冷却温差达到了 106.8,超过了商用 Bi_2Te_3 器件的性能。值得注意的是,基于 Mg_3Bi_2 的双级器件表现出了出色的循环稳定性,在 1 到 3 A 的输入电流之间进行了大约 2000 次循环后,保持了其冷却性能,没有任何明显的退化。这些发现表明,单晶 Mg_3Bi_2 合金在热电制冷应用中具有很大的前景[70]。

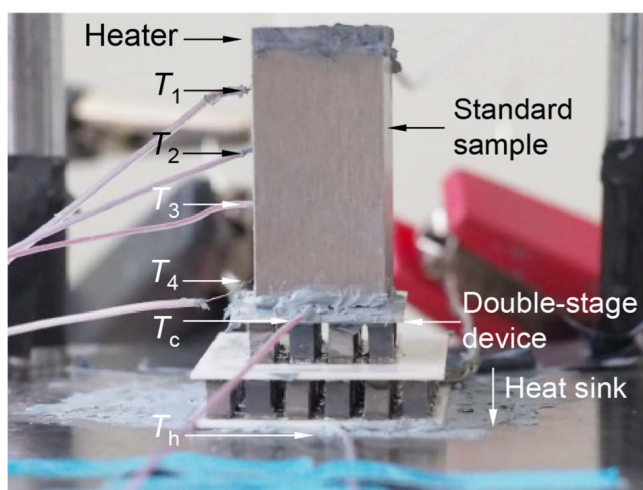


Figure 6. Experimental setup for characterizing the cooling performance of a two-stage thermoelectric device [70]

图 6. 用于表征双级器件制冷性能的装置[70]

8. 总结

本文围绕 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 两种典型的 Mg 基 Zintl 相热电材料, 系统梳理了其在热电输运性能优化方面的研究进展, Mg_3X_2 具有独特的层状晶体结构, 其中 Mg_3Sb_2 为间接半导体, 而 Mg_3Bi_2 为拓扑节点线半金属。能带计算表明, 导带的多能谷简并特征是 n 型材料表现出优异热电性能的关键微观机理。 Mg_3Sb_2 单晶的晶格热导率呈现偏离经典 T^{-1} 关系的弱温度依赖性, 表明存在较强的非谐效应。通过 Bi/Sb 合金化引入质量场与应力场波动、采用 Ag/Sn 掺杂以及构筑纳米结构等策略, 均可有效引入多尺度缺陷, 增强对全频率声子的散射, 将晶格热导率显著降低至接近非晶极限。通过精确调控 Mg 化学计量比(过量 Mg)以消除本征 Mg 空位, 并结合 Te/Se 掺杂或稀土元素施主掺杂, 成功实现了从 p 型到高性能 n 型 Mg_3X_2 材料的转变, 其 zT 值在约 750 K 时可超过 1.5。相比之下, p 型材料因价带顶简并度低, 其 zT 值优化进展相对有限, 目前仍维持在 0.7 左右。基于高性能 n 型 Mg_3Bi_2 单晶与商业 p 型 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 构建的热电制冷器件, 已展现出优于传统 Bi_2Te_3 基器件的冷却温差与优异循环稳定性, 证明了 Mg_3Bi_2 基材料在近室温制冷领域具有重要的应用潜力。

参考文献

- [1] Li, C., Wu, Y., Zhang, Y.X., *et al.* (2022) Bi_2S_3 as a Promising Thermoelectric material: back and Forth. *Materials Lab*, 1, Article 220014. <https://doi.org/10.54227/mlab.20220014>
- [2] Su, X., Li, H., Yan, Y., Wang, G., Chi, H., Zhou, X., *et al.* (2012) Microstructure and Thermoelectric Properties of $\text{CoSb}_{2.75}\text{Ge}_{0.25-x}\text{Te}_x$ Prepared by Rapid Solidification. *Acta Materialia*, 60, 3536-3544. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.02.034>
- [3] 张宗委, 王心宇, 刘一杰. 热电能源材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 288-305.
- [4] Berche, A. and Jund, P. (2018) Oxidation of Half-Heusler NiTiSn Materials: Implications for Thermoelectric Applications. *Intermetallics*, 92, 62-71. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.014>
- [5] Gariano, G., Lesnyak, V., Brescia, R., Bertoni, G., Dang, Z., Gaspari, R., *et al.* (2017) Role of the Crystal Structure in Cation Exchange Reactions Involving Colloidal Cu_{22}Se Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 139, 9583-9590. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b03706>
- [6] Qin, B., Zhang, Y., Wang, D., Zhao, Q., Gu, B., Wu, H., *et al.* (2020) Ultrahigh Average ZT Realized in P-Type SnSe Crystalline Thermoelectrics through Producing Extrinsic Vacancies. *Journal of the American Chemical Society*, 142, 5901-5909. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01726>
- [7] Zhang, X.Y., Bu, Z.L., Lin, S.Q., *et al.* (2020) GeTe Thermoelectrics. *Joule*, 4, 986-1003.
- [8] Snyder, G.J., Christensen, M., Nishibori, E., *et al.* (2004) Disordered Zinc in Zn_4Sb_3 with Phonon-Glass and Electron-crystal Thermoelectric Properties. *Nature Materials*, 3, 458-463.
- [9] Gladyshevskii, E.I. and Kripyakevich, P.I. (1965) Monosilicides of Rare Earth Metals and Their Crystal Structures. *Journal of Structural Chemistry*, 5, 789-794. <https://doi.org/10.1007/bf00744231>
- [10] Liu, K.F. and Xia, S.Q. (2019) Recent Progresses on Thermoelectric Zintl Phases: Structures, Materials and Optimization. *Journal of Solid State Chemistry*, 270, 252-264. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.11.030>
- [11] Li, A.R., Fu, C.G., Zhao, X.B. and Zhu, T. (2020) High-Performance $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ Thermoelectrics: Progress and Perspective. *Research*, 2020, 1-22. <https://doi.org/10.34133/2020/1934848>
- [12] 徐晨辉. $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ 基热电材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉科技大学, 2022.
- [13] Zhang, J., Song, L. and Iversen, B.B. (2019) Insights into the Design of Thermoelectric Mg_3Sb_2 and Its Analogs by Combining Theory and Experiment. *npj Computational Materials*, 5, 1-17. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0215-y>
- [14] Zhang, Q., Wang, H., Liu, W., Wang, H., Yu, B., Zhang, Q., *et al.* (2012) Enhancement of Thermoelectric Figure-of-Merit by Resonant States of Aluminium Doping in Lead Selenide. *Energy & Environmental Science*, 5, 5246-5251. <https://doi.org/10.1039/c1ee02465e>
- [15] Yu, H., Chen, L.C., Pang, H.J., Qin, X., Qiu, P., Shi, X., *et al.* (2018) Large Enhancement of Thermoelectric Performance in CuInTe_2 Upon Compression. *Materials Today Physics*, 5, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.04.002>
- [16] Wu, D., Zhao, L.D., Hao, S., Jiang, Q., Zheng, F., Doak, J.W., *et al.* (2014) Origin of the High Performance in GeTe -Based Thermoelectric Materials Upon Bi_2Te_3 Doping. *Journal of the American Chemical Society*, 136, 11412-11419. <https://doi.org/10.1021/ja504896a>

- [17] Pei, Y.L., Wu, H., Wu, D., Zheng, F. and He, J. (2014) High Thermoelectric Performance Realized in a Bicusse System by Improving Carrier Mobility through 3D Modulation Doping. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 13902-13908. <https://doi.org/10.1021/ja507945h>
- [18] He, R., Zhu, H., Sun, J., *et al.* (2017) Improved Thermoelectric Performance of N-Type Half-Heusler $\text{MCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Sb}$ (M = Hf, Zr). *Materials Today Physics*, **1**, 24-30.
- [19] Chang, C. and Zhao, L. (2018) Anharmonicity and Low Thermal Conductivity in Thermoelectrics. *Materials Today Physics*, **4**, 50-57. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.02.005>
- [20] Zhang, L.J., Qin, P., Han, C., *et al.* (2018) Enhanced Thermoelectric Performance through Synergy of Resonance Levels and Valence Band Convergence via Q/In (Q = Mg, Ag, Bi) Codoping. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 2507-2516.
- [21] Zhou, J., Zhu, H., Liu, T., Song, Q., He, R., Mao, J., *et al.* (2018) Large Thermoelectric Power Factor from Crystal Symmetry-Protected Non-Bonding Orbital in Half-Heuslers. *Nature Communications*, **9**, Article No. 1721. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03866-w>
- [22] Heremans, J.P., Jovovic, V., Toberer, E.S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., *et al.* (2008) Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, **321**, 554-557. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>
- [23] Dresselhaus, M.S., Chen, G., Tang, M.Y., Yang, R.G., Lee, H., Wang, D.Z., *et al.* (2007) New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, **19**, 1043-1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
- [24] Shi, X., Wang, X., Li, W. and Pei, Y. (2018) Advances in Thermoelectric Mg_3Sb_2 and Its Derivatives. *Small Methods*, **2**, Article 1800022. <https://doi.org/10.1002/smt.201800022>
- [25] Shuai, J., Mao, J., Song, S., Zhu, Q., Sun, J., Wang, Y., *et al.* (2017) Tuning the Carrier Scattering Mechanism to Effectively Improve the Thermoelectric Properties. *Energy & Environmental Science*, **10**, 799-807. <https://doi.org/10.1039/c7ee00098g>
- [26] You, L., Liu, Y., Li, X., Nan, P., Ge, B., Jiang, Y., *et al.* (2018) Boosting the Thermoelectric Performance of PbSe through Dynamic Doping and Hierarchical Phonon Scattering. *Energy & Environmental Science*, **11**, 1848-1858. <https://doi.org/10.1039/c8ee00418h>
- [27] Ohta, M., Jood, P., Murata, M., Lee, C., Yamamoto, A. and Obara, H. (2018) An Integrated Approach to Thermoelectrics: Combining Phonon Dynamics, Nanoengineering, Novel Materials Development, Module Fabrication, and Metrology. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article 1801304. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801304>
- [28] Jood, P., Ohta, M., Yamamoto, A. and Kanatzidis, M.G. (2018) Excessively Doped PbTe with Ge-Induced Nanostructures Enables High-Efficiency Thermoelectric Modules. *Joule*, **2**, 1339-1355. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.025>
- [29] Li, S., Li, X., Ren, Z. and Zhang, Q. (2018) Recent Progress Towards High Performance of Tin Chalcogenide Thermoelectric Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 2432-2448. <https://doi.org/10.1039/c7ta09941j>
- [30] Zhu, Y.F., Xia, Y., Wang, Y.C., *et al.* (2020) Violation of the T^{-1} Relationship in the Lattice Thermal Conductivity of Mg_3Sb_2 with Locally Asymmetric Vibrations. *Research*, 2020, Article ID: 4589786.
- [31] Xin, J., Li, G., Auffermann, G., Borrmann, H., Schnelle, W., Gooth, J., *et al.* (2018) Growth and Transport Properties of Mg_3X_2 (X = Sb, Bi) Single Crystals. *Materials Today Physics*, **7**, 61-68. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2018.11.004>
- [32] Hu, J., Zhu, J., Dong, X., Guo, M., Sun, Y., Shi, W., *et al.* (2023) Breaking the Minimum Limit of Thermal Conductivity of Mg_3Sb_2 Thermoelectric Mediated by Chemical Alloying Induced Lattice Instability. *Small*, **19**, Article 2301382. <https://doi.org/10.1002/sml.202301382>
- [33] Wang, Y., Zhang, X., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, J. and Yue, M. (2020) Optimizing the Thermoelectric Performance of P-Type Mg_3Sb_2 by Sn Doping. *Vacuum*, **177**, Article 109388. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109388>
- [34] Song, L.R., Zhang, J.W. and Iversen, B.B. (2017) Simultaneous Improvement of Power Factor and Thermal Conductivity via Ag Doping in P-Type Mg_3Sb_2 Thermoelectric Materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 4932-4939. <https://doi.org/10.1039/c6ta08316a>
- [35] Bhardwaj, A., Chauhan, N.S. and Misra, D.K. (2015) Significantly Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of P-Type Mg_3Sb_2 -Based Zintl Phase Compounds via Nanostructuring and Employing High Energy Mechanical Milling Coupled with Spark Plasma Sintering. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 10777-10786. <https://doi.org/10.1039/c5ta02155c>
- [36] Jiang, M., Fu, Y., Zhang, Q., Hu, Z., Huang, A., Wang, S., *et al.* (2023) High-Efficiency and Reliable Same-Parent Thermoelectric Modules Using Mg_3Sb_2 -Based Compounds. *National Science Review*, **10**, nwad095. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwad095>
- [37] Shang, H., Zou, Q., Zhang, L., Liang, Z., Song, S., Hong, B., *et al.* (2023) Improving Thermal Stability and Revealing Physical Mechanism in N-Type Mg_3Sb_2 -Bi for Practical Applications. *Nano Energy*, **109**, Article 108270. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2023.108270>

- [38] Bhardwaj, A. and Misra, D.K. (2014) Enhancing Thermoelectric Properties of a P-Type Mg_3Sb_2 -Based Zintl Phase Compound by Pb Substitution in the Anionic Framework. *RSC Advances*, **4**, 34552-34560. <https://doi.org/10.1039/c4ra04889j>
- [39] Condrón, C.L., Kauzlarich, S.M., Gascoin, F. and Snyder, G.J. (2006) Thermoelectric Properties and Microstructure of Mg_3Sb_2 . *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 2252-2257. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.034>
- [40] Li, J., Han, K., Sun, B., Cao, L., Li, Y. and Zhang, S. (2022) Electronic Structure and Transport Property of P-Type Mg_3Sb_2 from First-Principles Study. *Vacuum*, **203**, Article 111239. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111239>
- [41] Yuan, M.H., Le, W.K., Tan, X.J. and Shuai, J. (2021) Research Progress of Two-Dimensional Covalent Bond Substructure Zintl Phase Thermoelectric Materials. *Acta Physica Sinica*, **70**, Article 207304. <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211010>
- [42] Cui, Y.L., Zhang, X.L., Duan, B., Li, J., Yang, H., Wang, H., *et al.* (2019) Band Structure and Thermoelectric Properties of Al-Doped $\text{Mg}_{3-x}\text{Al}_x\text{Sb}_2$ Compounds. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **30**, 15206-15213. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01893-x>
- [43] Han, G., Lu, Y.F., Jia, H.X., Ding, Z., Wu, L., Shi, Y., *et al.* (2023) Magnesium-Based Energy Materials: Progress, Challenges, and Perspectives. *Journal of Magnesium and Alloys*, **11**, 3896-3925. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2023.08.009>
- [44] Tamaki, H., Sato, H.K. and Kanno, T. (2016) Isotropic Conduction Network and Defect Chemistry in $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_2$ -Based Layered Zintl Compounds with High Thermoelectric Performance. *Advanced Materials*, **28**, 10182-10187. <https://doi.org/10.1002/adma.201603955>
- [45] Shuai, J., Ge, B., Mao, J., Song, S., Wang, Y. and Ren, Z. (2018) Significant Role of Mg Stoichiometry in Designing High Thermoelectric Performance for $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ -Based N-Type Zintl. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 1910-1915. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12767>
- [46] Lin, Y., Wood, M., Imasato, K., Kuo, J.J., Lam, D., Mortazavi, A.N., *et al.* (2020) Expression of Interfacial Seebeck Coefficient through Grain Boundary Engineering with Multi-Layer Graphene Nanoplatelets. *Energy & Environmental Science*, **13**, 4114-4121. <https://doi.org/10.1039/d0ee02490b>
- [47] Shi, X., Zhao, T., Zhang, X., Sun, C., Chen, Z., Lin, S., *et al.* (2019) Extraordinary N-Type Mg_3SbBi Thermoelectrics Enabled by Yttrium Doping. *Advanced Materials*, **31**, Article 1903387. <https://doi.org/10.1002/adma.201903387>
- [48] Song, S.W., Mao, J., Bordelon, M., *et al.* (2019) Joint Effect of Magnesium and Yttrium on Enhancing Thermoelectric Properties of N-Type Zintl $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Y}_{0.02}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$. *Materials Today Physics*, **8**, 25-33.
- [49] Liang, J.S., Shi, X.L., Peng, Y., Liu, W., Yang, H., Liu, C., *et al.* (2022) Synergistic Effect of Band and Nanostructure Engineering on the Boosted Thermoelectric Performance of N-Type $\text{Mg}_{3+\delta}(\text{Sb}, \text{Bi})_2$ Zintl. *Advanced Energy Materials*, **12**, Article 2201086. <https://doi.org/10.1002/aenm.202201086>
- [50] Yu, L., Shi, X.L., Mao, Y., Liu, W., Ji, Z., Wei, S., *et al.* (2024) Simultaneously Boosting Thermoelectric and Mechanical Properties of N-Type $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ -Based Zintl through Energy-Band and Defect Engineering. *ACS Nano*, **18**, 1678-1689. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c09926>
- [51] Zhang, F., Chen, C., Li, S., Yin, L., Yu, B., Sui, J., *et al.* (2020) Enhanced Thermoelectric Performance in N-Type $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ by La or Ce Doping into Mg. *Advanced Electronic Materials*, **6**, Article 1901391. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901391>
- [52] Imasato, K., Wood, M., Kuo, J.J. and Snyder, G.J. (2018) Improved Stability and High Thermoelectric Performance through Cation Site Doping in N-Type La-Doped $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 19941-19946. <https://doi.org/10.1039/c8ta08975b>
- [53] Pan, Y., Yao, M., Hong, X., Zhu, Y., Fan, F., Imasato, K., *et al.* (2020) $\text{Mg}_3(\text{Bi}, \text{Sb})_2$ Single Crystals Towards High Thermoelectric Performance. *Energy & Environmental Science*, **13**, 1717-1724. <https://doi.org/10.1039/d0ee00838a>
- [54] Mo, X.B., Liao, J.S., Yuan, G.C., Zhu, S., Lei, X., Huang, L., *et al.* (2022) High Thermoelectric Performance at Room Temperature of N-Type Mg_3Bi_2 -Based Materials by Se Doping. *Journal of Magnesium and Alloys*, **10**, 1024-1032. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2020.11.023>
- [55] Shi, X.M., Sun, C., Zhang, X., Chen, Z., Lin, S., Li, W., *et al.* (2019) Efficient Sc-Doped $\text{Mg}_{3.05-x}\text{Sc}_x\text{SbBi}$ Thermoelectrics near Room Temperature. *Chemistry of Materials*, **31**, 8987-8994. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03156>
- [56] Shang, H., Zhang, J., Gu, H., Song, S., Chen, C.-L., Lee, J.-F., *et al.* (2021) Depressed Lattice Oxygen and Improved Thermoelectric Performance in N-Type Mg_3Bi_2 -Sb via La-Doping. *Materials Today Physics*, **21**, Article 100485. <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2021.100485>
- [57] Chen, Y., Wang, C., Ma, Z., Li, L., Li, S. and Wang, J. (2021) Improved Thermoelectric Performance of N-Type Mg_3Sb_2 - Mg_3Bi_2 Alloy with Co Element Doping. *Current Applied Physics*, **21**, 25-30. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.09.019>
- [58] Bredt, J. and Kendall, L. (1966) Magnesium Antimonide and Magnesium Bismuthide as Materials for Power Generating

- Thermocouples. NASA Glenn Research Center Cleveland.
- [59] Ren, Z., Shuai, J., Mao, J., Zhu, Q., Song, S., Ni, Y., *et al.* (2018) Significantly Enhanced Thermoelectric Properties of P-Type Mg_3Sb_2 via Co-Doping of Na and Zn. *Acta Materialia*, **143**, 265-271. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.015>
 - [60] Fu, Y., Zhang, X., Liu, H., Tian, J. and Zhang, J. (2018) Thermoelectric Properties of Ag-Doped Compound: $\text{Mg}_{3-x}\text{Ag}_x\text{Sb}_2$. *Journal of Materiomics*, **4**, 75-79. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.12.002>
 - [61] Zhang, J., Song, L., Pedersen, S.H., Yin, H., Hung, L.T. and Iversen, B.B. (2017) Discovery of High-Performance Low-Cost N-Type Mg_3Sb_2 -Based Thermoelectric Materials with Multi-Valley Conduction Bands. *Nature Communications*, **8**, Article No. 13901. <https://doi.org/10.1038/ncomms13901>
 - [62] Zhang, J., Song, L., Borup, K.A., Jørgensen, M.R.V. and Iversen, B.B. (2018) New Insight on Tuning Electrical Transport Properties via Chalcogen Doping in N-Type Mg_3Sb_2 -Based Thermoelectric Materials. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article 1702776. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702776>
 - [63] Zhang, J., Song, L., Mamakhel, A., Jørgensen, M.R.V. and Iversen, B.B. (2017) High-Performance Low-Cost N-Type Se-Doped Mg_3Sb_2 -Based Zintl Compounds for Thermoelectric Application. *Chemistry of Materials*, **29**, 5371-5383. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01746>
 - [64] Mao, J., Shuai, J., Song, S., Wu, Y., Dally, R., Zhou, J., *et al.* (2017) Manipulation of Ionized Impurity Scattering for Achieving High Thermoelectric Performance in N-Type Mg_3Sb_2 -Based Materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **114**, 10548-10553. <https://doi.org/10.1073/pnas.1711725114>
 - [65] Song, S., Mao, J., Shuai, J., Zhu, H., Ren, Z., Saparamadu, U., *et al.* (2018) Study on Anisotropy of N-Type Mg_3Sb_2 -Based Thermoelectric Materials. *Applied Physics Letters*, **112**, Article 092103. <https://doi.org/10.1063/1.5000053>
 - [66] 林思琪, 李艾燃, 付晨光, 等. Zintl 相 Mg_3X_2 (X=Sb, Bi)基晶体生长及热电性能研究进展[J]. 无机材料学报, 2023, 38(3): 270-279.
 - [67] Shuai, J., Wang, Y., Kim, H.S., Liu, Z., Sun, J., Chen, S., *et al.* (2015) Thermoelectric Properties of Na-Doped Zintl Compound: $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_x\text{Sb}_2$. *Acta Materialia*, **93**, 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.04.023>
 - [68] Zhang, Y.B., Liang, J.S., Liu, C.Y., Zhou, Q., Xu, Z., Chen, H., *et al.* (2024) Enhancing Thermoelectric Performance in P-Type Mg_3Sb_2 -Based Zintl through Optimization of Band Gap Structure and Nanostructuring. *Journal of Materials Science & Technology*, **170**, 25-32. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.05.068>
 - [69] Zhang, X., Luo, H., Cao, X., Han, G., Wu, H., Zhang, Y., *et al.* (2025) Achieving Excellent Thermoelectric Performance in P-Type Mg_3Sb_2 -Based Zintl Materials via Synergistic Band Engineering and Entropy Engineering. *Acta Materialia*, **289**, Article 120933. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2025.120933>
 - [70] Ma, X., Lin, C., Yang, H., Fu, Y., Liang, K., Bao, X., *et al.* (2025) Elevating Thermoelectric Performance in the Sub-Ambient Temperature Range for Electronic Refrigeration. *The Innovation*, **6**, Article 100864. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2025.100864>