

Zn-Sb 双掺杂 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合金的热电性能

余冠廷, 忻佳展, 朱铁军, 赵新兵

(浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合金热电材料具有成本低廉、环境友好等优点,作为一种绿色环保的中温区热电材料一直受到广泛关注。在 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 基材料中掺杂大剂量 Sb 可诱发 Mg 空位,从而有效降低材料的热导率,但同时 Seebeck 系数也会降低。研究采用高温熔炼及真空热压法成功合成了 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$)试样,通过在大剂量 Sb 掺杂的 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 基材料中添加 Zn 元素,研究了大剂量 Sb 和微量 Zn 双掺杂对材料电声输运特性的综合影响。研究表明, Zn-Sb 双掺杂可通过有效抑制材料电子热导率的方法大幅降低 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合金材料的总热导率,与此同时明显提高掺 Zn 试样的塞贝克系数以弥补其电导率的损失,维持材料较为优异的电学性能。最终,热导率的大幅优化及电学性能的维持实现了材料综合热电性能的显著提升,其中,成分为 $\text{Mg}_{2.095}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_{0.025}$ 的材料在 823 K 下热电优值 ZT 达到 1.42。

关键词: 热电材料; $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合金; Zn-Sb 双掺杂; 热电优值

中图分类号: TB381 **文献标识码:** A

Thermoelectric Property of Zn-Sb Doped $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ Alloys

YU Guan-Ting, XIN Jia-Zhan, ZHU Tie-Jun, ZHAO Xin-Bing

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: As a type of medium-temperature thermoelectric materials, $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ alloy thermoelectric materials have been widely concerned because of the low cost and environmental friendliness. Heavily Sb doping can effectively induce Mg vacancy so as to reduce the thermal conductivity in $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ -based materials, but at the same time lead to a decrease of Seebeck coefficient. In this study, high-quality $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) samples were successfully synthesized by high temperature melting and vacuum hot-pressing method. Zn element was introduced into the heavily Sb-doped $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ material to investigate the double doping effect on the electroacoustic transport properties. The results show that Zn-Sb double doping could effectively reduce the total thermal conductivity of $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ -based materials by obviously suppressing the electronic thermal conductivity and at the same time enhance the Seebeck coefficient of Zn-doped samples, so as to compensate for the loss of electrical conductivity, and maintain high electrical performance. Significantly optimized thermal conductivity and electrical performance ultimately improve the thermoelectric figure of merit ZT of the material. At 823 K, the maximum ZT of $\text{Mg}_{2.095}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_{0.025}$ reached 1.42.

Key words: thermoelectric materials; $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ alloy; zinc-antimony doping; figure of merit

热电材料是一类能够实现热能与电能之间相互转换的半导体功能材料。用热电材料制成的热电器

件具有体积小、重量轻、无污染、无噪音、安全可靠等优点,具有广泛的应用前景^[1-2]。热电材料的转

收稿日期: 2018-09-03; 收到修改稿日期: 2018-11-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2013CB632503); 国家自然科学基金(51571177, 51725102)

National Program on Key Basic Research Project (973 Program, 2013CB632503); National Natural Science Foundation of China (51571177, 51725102)

作者简介: 余冠廷(1990-), 男, 博士研究生. E-mail: willygt@zju.edu.cn

通讯作者: 赵新兵, 教授. E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

化效率由热电优值 $ZT = \alpha^2 \sigma T \kappa^{-1}$ 来衡量, 其中 α 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, κ 是热导率(由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_L 两部分组成), T 是绝对温度。

目前, 从低温区到高温区有许多具有较高热电优值的热电材料, 如低温区的 Bi_2Te_3 ^[3-5] 和 MgAgSb ^[6], 中温区的 PbTe ^[7-8]、硅化物^[9-12]、填充方钴矿化合物^[13], 以及高温区的 SiGe ^[14-15] 合金、half-Heusler^[16-17] 化合物、 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ^[18] 等。其中, $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 是用 Sn 部分取代同族的 Si 所构成的三元金属间化合物, 属于典型的中温区硅化物热电材料。 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 合金热电材料具有组成元素含量丰富、无毒、环保、价格低廉等优点, 特别是 VA 族元素 Sb、Bi 掺杂的 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基热电材料的 ZT 值可达到 1.0 或以上, 被视为最有潜力的 N 型中温区热电材料之一。

近年来, 围绕 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 合金热电材料的掺杂及成分优化已有大量研究。其中, 较为典型的方法包括在 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基热电材料中掺杂少量 Sb (< 2at%)^[9, 19-20] 和添加过量 Mg^[21-22], 通过优化载流子浓度提升材料的电学性能。但这些电学性能得到优化的 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基热电材料较高的热导率仍是制约热电性能进一步提升的关键问题。针对这个问题, 本课题组此前采用 10at% 及以上 Sb 的大剂量掺杂, 利用电荷守恒规则, 在材料中诱发 Mg 空位, 增强点缺陷对声子的散射作用, 实现了材料晶格热导率的大幅度降低^[10]。但同时发现, 大剂量 Sb 元素的引入在一定程度上恶化了材料的电学性能, 尤其是塞贝克系数的损失。我们认识到, 在大剂量 Sb 掺杂引入 Mg 空位降低材料热导率的基础上, 进一步有效调控其电学性能是实现 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基热电材料性能提升的关键。另外, $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基热电材料中关于 Mg 位的取代亦有所研究, 本课题组曾先后报道了 Ca、Zn 掺杂的 Mg_2X ($\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) 系化合物热电材料的热电性能^[23-24], 相关工作表明 Mg 位等电子元素的引入可以一定程度上优化材料的输运性能, 但单元素掺杂的掺杂效率及其对综合热电性能的提升并无质的突破。

本工作以大剂量 Sb 掺杂、过量 Mg 的 $\text{Mg}_{2.12}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}$ 材料为基体试样, 通过在 Mg 位的微量 Zn 元素掺杂, 希望通过 Zn-Sb 双掺杂来调节材料中的点缺陷含量, 在降低材料热导率的同时, 调控材料的电学性能, 弥补大剂量掺 Sb 所造成的电学性能的损失, 从而获得较高的综合热电性能。

1 实验方法

采用钼管封装法, 合成名义成分为

$\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) 的试样。原料为高纯元素 Mg 粉(99.999%)、Si 粉(99.9%)、Sn 粉(99.5%)、Sb 粉(99.999%)和 Zn 粉(99.9%), 在手套箱中按元素化学计量比称量, 经过充分研磨混合后装入钼管中, 利用高温真空氩弧焊密封封装。在 1023 K 的温度下熔炼 20 h, 自然冷却凝固后, 将材料再次研磨粉碎, 装入直径为 12.7 mm 的石墨模具中, 通过 1043 K、50 MPa、2 h 真空热压成型, 获得厚度约为 2 mm 的圆片试样。

采用 X 射线衍射仪(Rigaku D/MAX02550PC)测量热压烧结得到的块体试样的 XRD 图谱, 采用 SEM(Hitachi S-4800)和 EPMA(JEOL JXA-8100)进行材料微观结构表征和相成分检测。采用激光热导仪(NETZSCH, LFA457)测量试样的热扩散系数 D , 密度 ρ 通过测量样品的尺寸和质量后计算获得, 通过比较法得到试样的比热 C_p 。材料热导率的计算公式为 $\kappa = D\rho C_p$ 。试样的电导率和 Seebeck 系数的测量在实验室自主设计研发的变温电学性能测试仪上进行^[25]。该测试仪的搭建基于四探针法测试原理, 数据采集单元为安捷伦公司的 Agilent 34970A 数据采集单元, 热电偶类型为 K 型(Ni/Ni+10%Cr)。在实际测量时, 电导率与 Seebeck 系数测试分开进行。基于四探针法测试试样的电导率, 测量时分别通正向和反向电流并记录电压值, 所得电阻率取两次测量平均值以消除材料自身产生的焦耳热或由于环境存在温度不平衡而产生的温差电动势的影响。在测量 Seebeck 系数时, 样品用辅助加热器进行加热, 由于 Seebeck 效应样品会产生温差电动势, 用热电偶测量样品两端的温差及电压, 根据“电压/温差”计算出试样的 Seebeck 系数。

2 结果与分析

2.1 物相分析

图 1 为 Zn-Sb 双掺杂 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 合金热电材料试样 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) 的 XRD 图谱, 从图中可以看出, $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ 的 XRD 衍射峰分布在 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 的衍射峰之间, 可见制备出的材料形成了连续固溶体。图 1 中所有试样的衍射峰均为单峰, 除了微量 MgO 外并未发现其他杂相的存在, 说明钼管封装法制备得到了研究所需的 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ 材料。 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基材料中普遍存在的微量 MgO, 不影响本文分析。根据电子探针(EPMA)分析结果, 实验试样的实际成分可表示为 $\text{Mg}_{2.05-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$), 加入 Zn 对于 Mg 含量变化的影响不大。

图 2 为 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ 试样的背散射电子图像, 从中没有发现明显的其他杂相, 图中少量暗点为富 Si/Sb 相, 这在 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 合金热电材料中经常存在。

2.2 材料的电学性能

图 3 为 Zn-Sb 双掺杂 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 合金热电材料 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) 的电学性能随温度变化的关系曲线。在图 3(a) 给出了 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ 试样的电导率 σ 随温度变化的曲线, 从图中可以看到, 所有样品的电导率随着温度升高呈现出降低的变化趋势, 说明材料表现出典型的简并半导体载流子输运特性。随着 Zn 含量

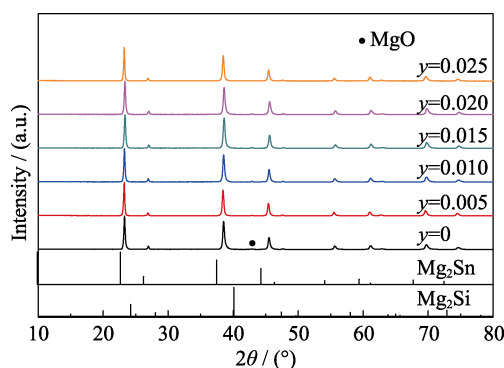


图 1 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$)

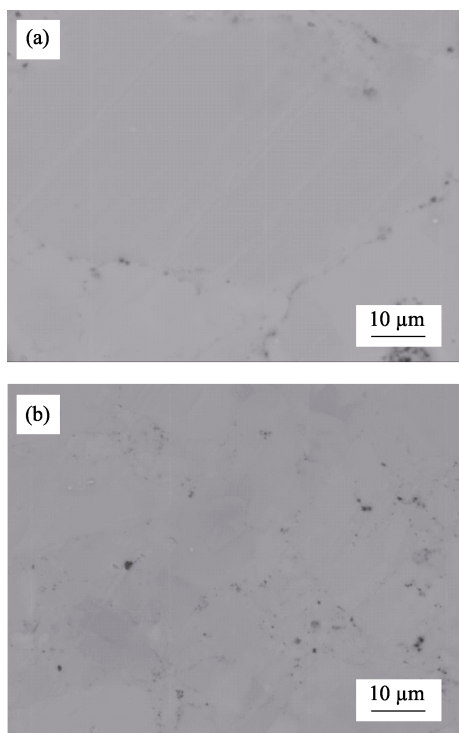


图 2 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ 试样的背散射 SEM 照片

Fig. 2 Backscattered SEM images of $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ (a) $y=0.015$; (b) $y=0.025$

的增加, 试样的室温电导率呈现较为明显的下降趋势, 高温时变化相对较小。由于 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 材料中点缺陷的相对含量对电性能的调控十分敏感, 故电导率的下降趋势可能与 Zn 的掺入对 Mg 空位及间隙 Mg 等点缺陷含量的影响有关。另外, 图 2 显示材料中分布着少量富 Sb 相, 引入过量 Sb 元素同时增强了对电子输运的散射作用, 从而使得试样的电导率有所降低。

图 3(b) 为材料的塞贝克系数随温度的变化曲线, 如图所示在整个温度区间内所有材料的 Seebeck 系数均为负值, 表明材料均呈现出 N 型导电特性, 电输运过程为电子传导所主导。材料的塞贝克系数随温度上升而增大, 当温度上升至接近本征激发温度时, 塞贝克系数逐步趋于稳定。从图 3(b) 可以看出,

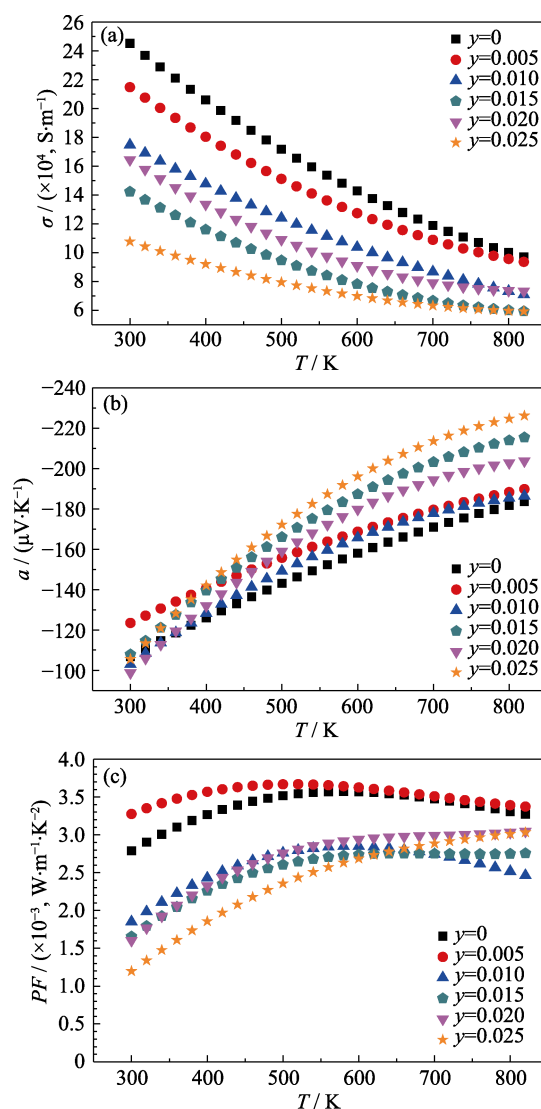


图 3 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) 的电学性能随温度的变化关系

Fig. 3 Temperature dependences of electrical properties of $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$)

(a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor

随着 Zn 的掺入, 材料的塞贝克系数在测量温度区间整体呈现出增加的趋势, 与电导率的变化规律相反, 这与 Zhao 等^[26]研究发现加入 Zn 略微增大材料的有效质量的计算结果相吻合。在高温下塞贝克系数增大幅度较大, 823 K 下, 掺杂量为 $y=0.025$ 试样的 Seebeck 系数达到 $226 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 比未掺杂 Zn 的试样提高了 23%。塞贝克系数随 Zn 掺杂增加而大幅增大, 弥补了电导率下降的损失, 从而使试样最终保持较好的整体电学性能。

根据 $PF = \alpha^2 \sigma$ 和测量得到的电导率和塞贝克系数, 计算得到材料的功率因子(Power Factor, PF)随温度变化的曲线, 如图 3(c)所示。综合考虑电导率和塞贝克系数的变化趋势, 加入 Zn 对材料的功率因子起到一定程度的调控作用, 这主要得益于材料塞贝克系数的显著提升在很大程度上弥补了电导率降低对电学性能造成的损失。当 $T = 823 \text{ K}$ 时, 材料的功率因子达到 $\sim 3.0 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 与文献报道相当^[19, 21]。

2.3 材料的热学性能

图 4 为 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim 0.025$) 试样的热导率随温度的变化曲线, 其中图 4(a)为总热导率。根据 Wiedemann-Franz 关系 $\kappa_e = L\sigma T$ (Lorenz 常数 L 取 $2.0 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$), 从总热导率中减去电子热导率后得到的晶格热导率随温度变化曲线如图 4(b)所示。如图 4(a)所示, 材料的总热导率随 Zn 掺杂量的增加而显著降低, 这主要是由电子热导率的降低造成的。从图 4(b)可以看到, 在大剂量 Sb 掺杂的 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 基材料中添加 Zn 并不能进一步降低晶格热导率, 相反高温下的晶格热导率还略有上升。这是由于大剂量 Sb 掺杂所产生的 Mg 空位对声子具有强烈散射作用, 使得材料晶格热导率降低到很低的水平, 在此基础上再引入与 Mg 半径差较小的 Zn 元素 (Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 的半径分别为 0.072 和 0.074 nm) 很难继续显著降低试样的晶格热导率; 而掺入 Zn 在一定程度上可能减少 Mg 空位的含量^[10, 24], 相应减弱了点缺陷对高温区占主导作用的短波声子的散射作用, 因此在高温区含 Zn 试样的晶格热导率略有上升, 但上升幅度不超过 10%。而由于电导率降低带来的电子热导率降低的影响, 含 Zn 试样的总热导率几乎在整个测量温度范围内都有显著的降低。

从图 3 和图 4 中可以看到 Zn 掺杂量对电声输运参数的影响规律性并不十分显著, 其主要原因是不同试样在制备过程中 Mg 元素的挥发损耗量有微小差异, 这就导致了材料中载流子浓度的随机波动。尽管如此, 上述热电性能测量数据的整体趋势可以说明, 在大剂量 Sb 掺杂、过量 Mg 的 $\text{Mg}_{2.12}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}$

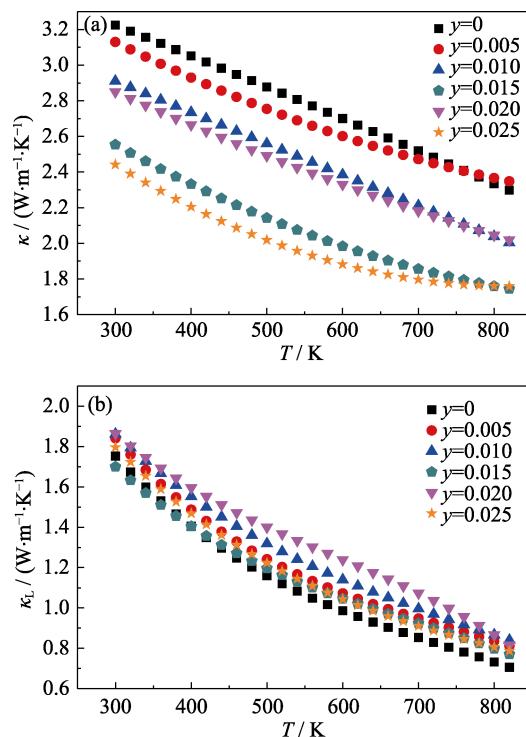


图 4 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim 0.025$) 的热导率随温度变化的关系曲线

Fig. 4 Temperature dependences of thermal properties of $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim 0.025$)

(a) Total thermal conductivity; (b) Lattice thermal conductivity

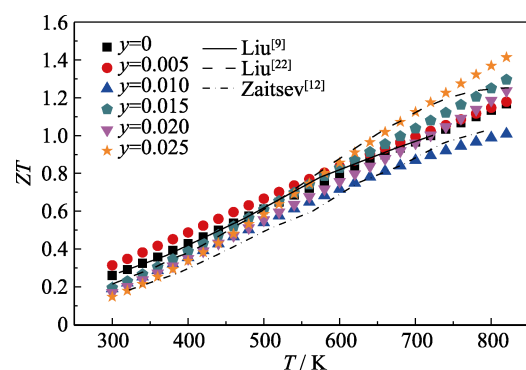


图 5 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim 0.025$) 热电优值 ZT 随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature dependences of figure of merit ZT for $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim 0.025$)

合金材料中添加 Zn 的直接效应是: 在晶格热导率变化不大的情况下显著降低电子热导率, 从而获得较低的总热导率; 通过有效提高材料的 Seebeck 系数弥补电导率的下降, 从而实现电学性能的有效调控。热学性能的优化和电学性能的维持使得 Zn-Sb 双掺杂 $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ 合金材料获得较高的热电优值, 图 5 给出了 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ 试样的热电优值 ZT 随温度变化的曲线。从图中可以看出, 随着温度升高, 热电优值呈现出增加的变化趋势。名义成分为 $\text{Mg}_{2.095}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_{0.025}$ 的试样在 823 K 下的最大

热电优值达到 1.42。

3 结论

通过对 Zn-Sb 双掺杂 $\text{Mg}_{2.12-y}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_y$ ($y=0\sim0.025$) 材料的实验研究, 发现: 在大剂量 Sb 掺杂、Mg 过量的 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 基材料中用少量 Zn 取代 Mg, 可以有效降低电子热导率从而大幅降低材料的总热导率; 与此同时显著提高材料 Seebeck 系数以弥补电导率的损失, 从而使得材料的整体电学性能得到较为有效调控, 与文献报道值相当。由于材料总热导率的优化程度远大于功率因子的略微损失, Zn-Sb 双掺杂成功实现了 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合金材料整体热电优值的提升。本研究在名义成分为 $\text{Mg}_{2.095}\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.1}\text{Zn}_{0.025}$ 的材料中, 获得的最大热电优值, 823 K 下 ZT 达到 1.42。研究结果表明 Zn-Sb 双掺对于优化 N 型 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 合金材料的热电性能具有积极作用。

参考文献:

- [1] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*, 2017, **357**(6358): 1369–1–9.
- [2] ZHU T J, LIU Y T, FU C G, *et al.* Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(14): 1605884–1–26.
- [3] HU L P, ZHU T J, LIU X H, *et al.* Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**: 5211–5218.
- [4] ZHAI R S, WU Y H, ZHU T J, *et al.* Thermoelectric performance of p-type zone-melted Se-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloys. *Rare Metals*, 2018, **37**(4): 308–315.
- [5] ZHANG Q H, XU L L, WANG L J, *et al.* Effects of different amount of Se-doping on microstructures and thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$. *Journal of Inorganic Materials*, 2014, **29**(11): 1139–1144.
- [6] YING P J, LIU X H, FU C G, *et al.* High performance α -MgAgSb thermoelectric materials for low temperature power generation. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(3): 909–913.
- [7] PEI Y Z, LALONDE A D, WANG H, *et al.* Low effective mass leading to high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(7): 7963–7969.
- [8] QIN B C, XIAO Y, ZHOU Y M, *et al.* Thermoelectric transport properties of Pb-Sn-Te-Se system. *Rare Metals*, 2017, **37**(4): 343–350.
- [9] LIU X H, ZHU T J, WANG H, *et al.* Low electron scattering potentials in high performance $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.45}\text{Sn}_{0.55}$ based thermoelectric solid solutions with band convergence. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(9): 1238–1244.
- [10] JIANG G Y, HE J, ZHU T J, *et al.* High performance $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ solid solutions: a point defect chemistry approach to enhancing thermoelectric properties. *Advanced Functional Materials*, 2014, **24**(24): 3776–3781.
- [11] CHEN X, GIRARD S N, MENG F, *et al.* Approaching the minimum thermal conductivity in rhenium-substituted higher manganese silicides. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(14): 1400452–1–10.
- [12] ZAITSEV V K, FEDOROV M I, GURIEVA E A, *et al.* Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics. *Physical Review B*, 2006, **74**(4): 045207–1–5.
- [13] YAO Z, QIU P F, LI X Y, *et al.* Investigation on quick fabrication of n-type filled skutterudites. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(12): 1375–1382.
- [14] SLACK G A, HUSSAIN M A. The maximum possible conversion efficiency of silicon-germanium thermoelectric generators. *Journal of Applied Physics*, 1991, **70**(5): 2694–2718.
- [15] VINING C B, LASKOW W, HANSON J O, *et al.* Thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys. *Journal of Applied Physics*, 1991, **69**(8): 4333–4340.
- [16] ZHU T J, FU C G, XIE H H, *et al.* High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(19): 1500588–1–13.
- [17] FU C G, BAI S Q, LIU Y T, *et al.* Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials. *Nature Communications*, 2015, **6**: 8144–1–7.
- [18] BROWN S R, KAUZLARICH S M, GASCOIN F, *et al.* $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ new high efficiency thermoelectric material for power generation. *Chemistry of Materials*, 2006, **18**: 1873–1877.
- [19] GAO H L, ZHU T J, LIU X X, *et al.* Flux synthesis and thermoelectric properties of eco-friendly Sb doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ solid solutions for energy harvesting. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(16): 5933–5937.
- [20] HAN Z M, ZHANG X, LU Q M, *et al.* Preparation and thermoelectric properties of $(\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sb}_x)_{0.4}(\text{Mg}_2\text{Sn})_{0.6}$ alloys. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27**(8): 822–826.
- [21] DU Z L, ZHU T J, CHEN Y, *et al.* Roles of interstitial Mg in improving thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ solid solutions. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**(14): 6838–6844.
- [22] LIU W, TANG X F, LI H, *et al.* Optimized thermoelectric properties of Sb-doped $\text{Mg}_{2(1+z)}\text{Si}_{0.5-y}\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_y$ through adjustment of the Mg content. *Chemistry of Materials*, 2011, **23**(23): 5256–5263.
- [23] GAO H L, ZHU T J, ZHAO X B, *et al.* Influence of Ca substitution on the thermoelectric properties of Mg_2Si . *Journal of Materials Science & Engineering*, 2010, **28**(2): 260–262.
- [24] GAO H L, ZHU T J, ZHAO X B, *et al.* Synergetic effect of Zn substitution on the electron and phonon transport in $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ -based thermoelectric materials. *Dalton Transactions*, 2014, **43**(37): 14072–14078.
- [25] YANG S H, ZHU T J, SUN T, *et al.* Nanostructures in high-performance $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ thermoelectric materials. *Nanotechnology*, 2008, **19**(24): 245707–1–5.
- [26] ZHAO J B, LIU Z X, REID J, *et al.* Thermoelectric and electrical transport properties of Mg_2Si multi-doped with Sb, Al and Zn. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(39): 19774–19782.