

Zintl 相 Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) 基晶体生长及热电性能研究进展

林思琪^{1,2,3}, 李艾燃⁴, 付晨光⁴, 李荣斌¹, 金敏^{1,3}

(1. 上海电机学院 材料学院, 上海 201306; 2. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 201804; 3. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 4. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: Zintl 相 Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) 基热电材料以其无毒性、价格低及性能高等优点而备受关注。与多晶相比, Mg_3X_2 晶体在揭示材料本征热电性能、各向异性性质及电声输运调控策略等方面极具研究价值。本文系统归纳与总结近年 Mg_3X_2 基晶体的生长及热电性能发展现状。针对 Mg_3X_2 晶体生长过程中 Mg 元素易挥发和活泼金属性的难点, 多种技术如合适的温度冷却法、定向凝固法、助熔剂法、助熔剂坩埚下降法等被开发运用于生长 Mg_3X_2 晶体, 其中助熔剂坩埚下降法在获得大尺寸块状晶体方面更有竞争力。n 型和 p 型 Mg_3Sb_2 晶体都呈现出各向异性的热电性能。调控晶体生长速度、Mg 元素自补偿含量、杂质元素掺杂与固溶含量等手段, 都会影响 Mg_3X_2 晶体的电学性能和热学性能。目前 p 型和 n 型 Mg_3Sb_2 基晶体的最高 ZT 值可分别达到 0.68 和 0.82。本文综述了 Zintl 相 Mg_3X_2 基晶体生长与热电性能的研究进展, 发现助熔剂坩埚下降法是制备大尺寸 Mg_3X_2 基晶体的关键, 通过元素掺杂及固溶方法调控载流子浓度和能带结构可以进一步提高 Mg_3X_2 基晶体性能。该生长方法和研究思路对将来 Mg_3X_2 基晶体制备与热电性能深入研究具有重要指导意义。

关键词: Zintl 相; Mg_3X_2 ; 晶体生长; 热电性能; 综述

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Crystal Growth and Thermoelectric Properties of Zintl Phase Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) Based Materials: a Review

LIN Siqu^{1,2,3}, LI Airan⁴, FU Chenguang⁴, LI Rongbing¹, JIN Min^{1,3}

(1. College of Materials, Shanghai Dianji University, Shanghai 201306, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 3. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Zintl phase Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) based thermoelectric materials have attracted much attention because of their non-toxic, low cost and high performance. Compared with polycrystalline materials, the Mg_3X_2 crystals are of great value in revealing material's intrinsic and anisotropic thermoelectric properties, as well as providing effective strategies for enhancing electrical and thermal transport properties. Therefore, the recent progress of single crystal growth and thermoelectric properties for Mg_3X_2 crystals are systematically summarizes in this paper. Due to the volatility and causticity of Mg element, several different methods such as slow cooling method, directional

收稿日期: 2022-06-24; 收到修改稿日期: 2022-08-09; 网络出版日期: 2022-10-28

基金项目: 国家自然科学基金(52001231, 52272006); 上海市教委曙光计划

National Natural Science Foundation of China (52001231, 52272006); Shuguang Program of Shanghai Education Development Foundation and Shanghai Municipal Education Commission

作者简介: 林思琪(1992-), 女, 博士, 副教授. E-mail: linsiqi0811@163.com

LIN Siqu (1992-), female, PhD, associate professor. E-mail: linsiqi0811@163.com

通信作者: 金敏, 教授. E-mail: jmaish@aliyun.com

JIN Min, professor. E-mail: jmaish@aliyun.com

solidification method, flux method, and flux Bridgman method are widely used for synthesizing Mg_3X_2 crystals, in which the flux Bridgman method is more competitive to prepare large size bulk crystals. Researchers found that both n-type and p-type Mg_3Sb_2 crystals show an anisotropy thermoelectric transport property. The crystal growth rate, the concentration of self-doped Mg element, the concentration of impurity doping or alloying elements have a great impact on both electrical and thermal transport properties for Mg_3Sb_2 crystals. So far, the p-type and n-type Mg_3Sb_2 crystals with ZT value of 0.68 and 0.82 are achieved, respectively. This paper reviews the recent progress of growth and thermoelectrics properties of Zintl phase Mg_3X_2 -based crystals, revealing that the flux Bridgman method is the most effective method to produce large-sized Mg_3X_2 -based crystals. Tuning chemical composition of Mg_3X_2 -based crystal by doping and forming solid solution for optimal carrier concentration and band structure engineering is expected to further improve the thermoelectric performance of Mg_3X_2 -based crystal. The above-mentioned growth method and research strategies provide a significant guidance for the in-depth understanding of the Mg_3X_2 -based crystal in the future.

Key words: Zintl phase; Mg_3X_2 ; crystal growth; thermoelectric property; review

热电材料是一种可实现热能与电能相互转换的功能材料, 具有资源循环利用和环境友好的优点, 在半导体制冷、废热回收及航空航天等领域具有重要应用^[1-2]。热电材料的性能优劣通常用无量纲优值 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 来衡量, 其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, T 为绝对温度, κ 为热导率, S 、 σ 和 κ 三者之间存在强烈相互耦合关系, 良好热电材料通常需同时具备高的电学性能和低的热导率^[3-5]。近半个世纪以来, 热电材料一直处于快速发展的阶段, 高性能热电材料及其科学理论也日趋完善^[4,6-17]。在商业领域, 近室温附近的 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 基热电材料得到了规模应用并占据绝对市场。 Bi_2Te_3 基材料中的 Te 元素存在储量少、价格高等缺点, 使得 Bi_2Te_3 材料大规模应用受阻^[18-20]。因此, 开发低成本、环境友好型、近室温新型热电材料成为该领域的重要研究方向。

理想热电材料需满足“声子玻璃-电子晶体 (Phonon Glass Electronic Crystal, PGEC)”特性, 即材料低的热导率和高电导率^[21-22]。近年来, 晶体结构复杂的 Zintl 相 Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) 基化合物因具有无毒性、组成元素丰度高、热电性能优异等特点而受到广泛关注^[23-32]。 Mg_3X_2 化合物具有 La_2O_3 型晶体结构^[33](图 1), 空间群为 $P-3m1$, 其中 Mg 原子有两种不同类型的键合状态, 一种位于 Sb 八面体间隙, 键合性质偏离子键, 另一种与 Sb 形成四面体配位构成 $(Mg_2Sb_2)^{2-}$ 框架, 键合状态偏共价键。 $(Mg^2Sb^2)^{2-}$ 阴离子层和八面体间隙的 Mg^{2+} 阳离子层相互堆积, 这种特殊层状结构及离子键与共价键共存现象有利于在 Mg_3X_2 内部形成相对独立的电子与声子传输网络, 以及电学与热学性能的解耦优化^[34-35]。

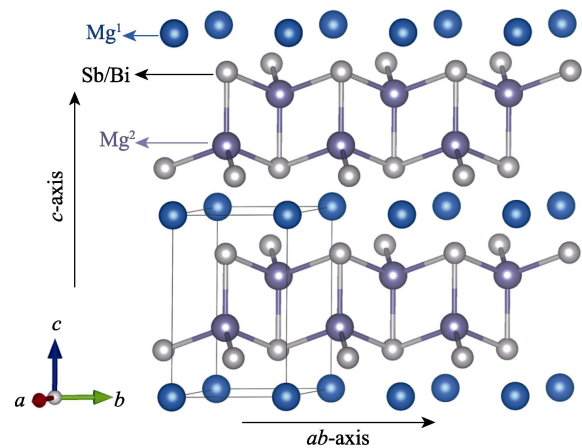


图 1 Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) 晶体结构图^[33]
Fig. 1 Crystal structure of Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$)^[33]

Mg_3X_2 作为热电材料研究已有 20 余年的历史, 但其高热电性能潜力近几年才得到发掘并得到迅猛发展。由于 Mg_3Sb_2 材料体系中 Mg 空位的形成能非常低, 本征条件下易呈现 p 型导电特性但 ZT 值较低^[24,36-39]。通过空穴载流子浓度的优化, 即掺杂取代 Mg 阳离子位或取代 X 阴离子位, 可以优化 p 型热电性能。比如 Bhardwaj 等^[37]在 Mg_3Sb_2 中利用 Bi 替换 Sb 制备的 $Mg_3Sb_{1.8}Bi_{0.2}$ 样品 ZT 在 750 K 达 0.58。Shuai 等^[39]利用 Na 取代 Mg 获得了 $1.71 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 的载流子浓度, 当掺杂摩尔分数为 1.25% 时 $Mg_{3-x}Na_xSb_2$ 的 ZT 在 773 K 达到 0.6。

能带结构是决定热电材料电学性能的主要因素, Mg_3Sb_2 价带顶的能带简并度 N_v 仅为 1, 而具有多能谷特征的导带的能带简并度 N_v 为 6, 故 n 型 Mg_3Sb_2 晶体的热电性能理论上优于 p 型晶体^[40-41]。Tamaki 等^[23]通过添加过量 Mg、Sb 位固溶 Bi 及 Te 掺杂等

手段首次实现 Mg_3Sb_2 材料从 p 型向 n 型的转变, 在 716 K 获得了 $ZT=1.5$ 的优异性能, 从此掀开了 n 型 Mg_3Sb_2 材料的研究高潮。近些年国内外很多课题组均报道了具有高热电性能的 n 型 $\text{Mg}_3(\text{Sb},\text{Bi})_2$ 材料, 如美国 Snyder 及 Ren 等研究团队、丹麦 Iversen 团队、中国 Pei、Zhang 团队等^[28-31, 34, 42-45]。通过优化制备技术、载流子浓度, 目前 n 型 $\text{Mg}_3(\text{Sb},\text{Bi})_2$ 化合物不仅在 700 K 时 ZT 可高达 1.8, 而且在 300~500 K 的 ZT_{avg} 可达到 1.0 左右, 能够与传统的近室温 Bi_2Te_3 材料媲美, 是非常具有潜力的 n 型热电材料。尽管二元 Mg_3Bi_2 作为半金属材料而高温热电性能不理想, 但 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 的固溶体能够实现优化能带结构和降低晶格热导率的功能, 是近年来高热电性能材料的重要研究对象, 具有良好的应用发展前景。

需注意的是, 目前关于 Mg_3X_2 材料的研究主要集中在多晶材料, 不仅易受到晶界、气孔等非本征因素的影响, 而且不能揭示材料各向异性和本征电声输运特性。因此, 获得 Mg_3X_2 晶体材料以及对其热电性能进行探索研究具有重要意义。近年来, 国内外对 Mg_3X_2 晶体的研究取得了大量进展, 本文主要从 Mg_3X_2 晶体生长和热电性能进行归纳与总结。通过对 Mg_3X_2 晶体的发展现状进行全面的阐述, 有望为后续深入研究 Mg_3X_2 晶体及多晶材料提供参考。

1 Mg_3X_2 晶体生长研究进展

物质组元的基本物理化学性质和材料体系相图是指导 Mg_3X_2 晶体生长的重要信息。图 2(a, b) 分别是 Mg-Sb 和 Mg-Bi 二元相图^[46-47], 可见 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 均具有一致熔融特点, 说明如果要制备成分准确的 Mg_3Sb_2 和 Mg_3Bi_2 , 理论上按照标准化学

计量比直接结晶就能够获得。然而, 该类材料中主要组成成分为 Mg 元素, 其活泼的金属特性和易挥发属性却给晶体生长带来了巨大挑战。首先在坩埚选择上, 传统用于制备热电材料的石英、石墨及 Al_2O_3 等材质的坩埚均易与 Mg 反应, 从而使材料受到污染。此外, Mg 在高温下剧烈挥发导致材料偏离理想化学计量比, 进而影响材料的物理性能, 而 Mg 挥发形成的高蒸气压也会给晶体生长实验带来了安全隐患。另外, 相较于 Mg_3Bi_2 较低的熔点(712 °C), Mg_3Sb_2 需在 1245 °C 以上高温才能熔化, 对晶体生长装备要求更高。综合来看, 选择合适的坩埚、补偿 Mg 组分及控制温度等将是制备高质量 Mg_3X_2 晶体的关键。针对这些问题, 近年来温度冷却法、定向凝固法及助熔剂法等技术相继被用于 Mg_3X_2 晶体生长并取得了一定效果。在此基础上, 本团队创造性地提出了助熔剂坩埚下降法, 成功制备大尺寸晶体, 丰富了 Mg_3X_2 晶体生长技术和热电性能研究基础。

1.1 温度冷却法

温度冷却法是探索新晶体研究的一种常用技术, 其基本原理是通过缓慢降温使高温熔体达到过饱和状态而实现逐渐析晶的目的。2014 年, 韩国 Sogang 大学的 Kim 等^[48]利用该方法首先尝试生长了 Mn 掺杂 $\text{Mg}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$ 晶体($x=0, 0.3, 0.4$), 考虑到晶体生长过程中 Mg 元素会剧烈挥发, 通过在初始配料过程中添加了 0.5 mol 过量 Mg 进行成分补偿; 晶体生长所用坩埚为 Mo 材质, 为防止氧化, 坩埚焊接和原料封装均在氩气环境下进行; 晶体生长炉以 100 °C/h 速度升温至 800 °C 并保温 24 h 后, 炉体经 130 h 缓慢冷却至室温, 此过程中坩埚按 5 r/min 速度旋转以提高晶体成分的均匀性。图 3 给出了 $\text{Mg}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$ 晶体形貌及对应的 XRD 图谱和 SEM 照片, 可见利用温度冷却法自发结晶生长的 $\text{Mg}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$ 晶体较

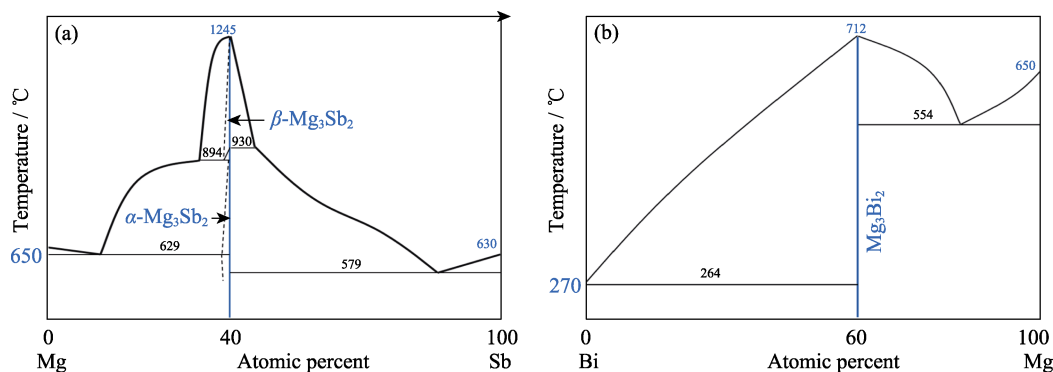


图 2 Mg_3X_2 化合物相图^[46-47]
Fig. 2 Phase diagram of Mg_3X_2 compounds^[46-47]
(a) Mg-Sb and (b) Mg-Bi binary phase diagram

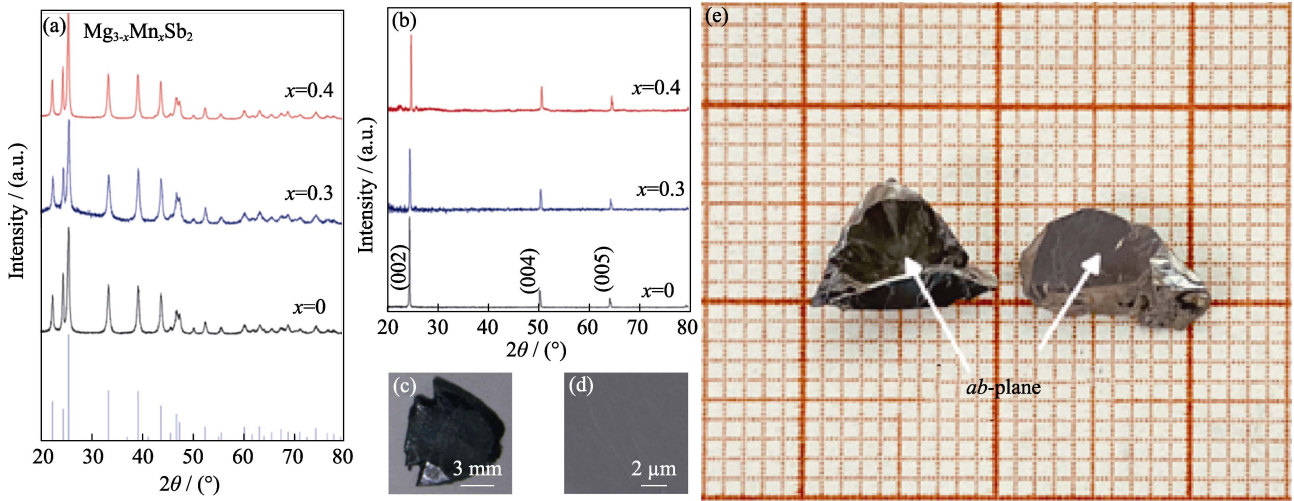


图 3 温度冷却法生长的 Mg_3Sb_2 晶体

Fig. 3 Mg_3Sb_2 crystals grown by slow cooling method

(a) XRD patterns of $Mg_{3-x}Mn_xSb_2$ crystal powder grown by slow cooling method; (b) XRD patterns of (001) cleavage plane; (c) Morphology of as-grown $Mg_{3-x}Mn_xSb_2$ crystal; (d) SEM image of cleavage plane^[48]; (e) Ag-doped Mg_3Sb_2 crystal grown by modified slow cooling method^[50]

小, 形状为片状且容易解理, 面内尺寸约 6~7 mm。粉末 XRD 数据显示 Mn 元素掺杂几乎没有改变 Mg_3Sb_2 的晶格常数, 各个特征峰位置未发生明显偏移(图 3(a))。XRD 测试显示 Mg_3Sb_2 晶体的解理面为(001), 图谱上(002)、(004)和(005)衍射峰明显(图 3(b))。SEM 照片清晰显示解理面具有典型台阶形貌(图 3(c, d))。

2015 年, Kim 等^[49]又利用该方法生长了 $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ ($x=0, 0.4, 0.8, 1.6, 2$)晶体, 工艺参数与上述 $Mg_{3-x}Mn_xSb_2$ 完全一致, 最终同样获得了片状 $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ 晶体。与标准图谱相比, 掺杂 Bi 元素的所有 XRD 特征峰均向小角度方向发生移动, 主要是因为 Bi 原子半径比 Sb 大, 占据 Sb 位置后导致晶格畸变。2021 年, 浙江大学朱铁军团队通过优化温度冷却法工艺生长了 Ag 掺杂 Mg_3Sb_2 晶体^[50], 实验采用 $n(Mg) : n(Sb) : n(Ag)=2.98 : 2 : 0.02$ 配比的初始原料, 在氩气保护环境下将它们封装在直径为 10 mm 的 Ta 坩埚中, 原料经 1180 °C 熔化并保温 24 h 后, 炉子以 2.5 °C/h 速度降温至 650 °C, 获得了 3 mm×6 mm×10 mm 的颗粒状晶体(图 3(e)), 尺寸明显增大。

1.2 定向凝固法

定向凝固法生长晶体是通过移动坩埚, 使高温熔体经过大的温度梯度区实现结晶。2020 年, 西安航空学院的 Xin 等^[51]利用该方法生长了 Ag 掺杂 Mg_3Sb_2 晶体(掺杂摩尔分数为 0~0.035%), 图 4(a)是工艺示意图, 炉体中的温度梯度约为 250 °C/cm, 采用石墨坩埚生长晶体。该工作依据晶体生长固液界面形貌稳定性变化规律, 利用公式(1)对定向凝固

的界面临界生长速度(v)进行了分析:

$$v \leq \frac{G_L D_L k_0}{m_L C_0 (1 - k_0)} \quad (1)$$

其中, G_L 为温度梯度, D_L 为液相扩散系数, k_0 为平衡分凝系数, m_L 为液相线斜率, C_0 为初始成分。根据 Mg-Sb 相图, 计算出 k_0 和 m_L 分别为 21.67 和 0.79, C_0 为 77.2%(质量分数), D_L 为 $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 通过公式(1)得到 Mg_3Sb_2 晶体的临界生长速度为 20 mm/h。据此分别设计 7.2、18 和 36 mm/h 三个速度进行晶体生长, 均获得了直径为 10 mm 的晶锭, 如图 4(b)所示。XRD 分析表明以 7.2 和 18 mm/h 速度生长的 Mg_3Sb_2 晶体中没有出现任何杂相, 而按 36 mm/h

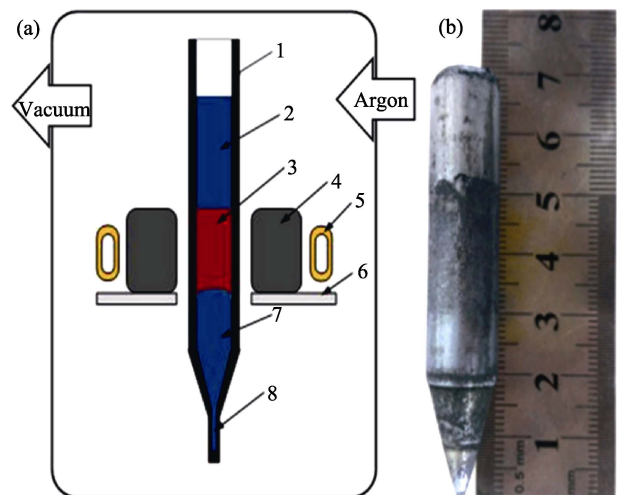


图 4 定向凝固法生长 Mg_3Sb_2 晶体^[51]

Fig. 4 Mg_3Sb_2 crystals grown by directional solidification method^[51]

(a) Ag-doped Mg_3Sb_2 crystal growth diagram; (b) The as-grown crystal
1. The graphite; 2. Raw materials; 3. Melting zone; 4. Graphite heater; 5. Induction coil; 6. Boron nitride baffle; 7. Solidified crystal; 8. Seed crystal

速度生长的晶体组成则发生了明显改变, 母体出现了 Sb 第二相, 这主要是因为晶体生长速度过快导致固液界面不稳定, 结晶过程中 Sb 作为杂质相被包裹。Mg₃Sb₂ 晶体(001)面的 XRD 精修发现, 衍射峰向左发生了偏移, 这主要归因于 Ag 掺杂导致的晶格参数变化。

1.3 助熔剂法

助熔剂法又称为高温溶液法, 原理如下: 高温下溶质在溶剂中充分熔化, 当溶液体系从高温态逐渐冷却达到过饱和状态时, 溶质便从溶液中不断析出实现晶体生长。与其他晶体生长方法相比, 助熔剂法具有很强的适用性, 几乎所有材料都能找到合适的助熔剂进行晶体生长。此外, 助熔剂法通常生长温度较低, 有助于制备难以直接从溶液中生长完整晶体的材料^[52]。

针对 Mg 元素易挥发的难点, 利用助熔剂法生长 Mg₃X₂ 晶体将是理想的选择。近年来, 浙江大学研究团队^[53]进行了系统探索研究, 如 2018 年率先利用 Sb 或 Bi 为助熔剂分别生长了 Mg₃Sb₂ 和 Mg₃Bi₂ 晶体, 原料初始配方为 $n(\text{Mg}) : n(\text{Sb}/\text{Bi})=3 : 7$, 晶体生长采用 $\phi 10$ mm 的 Ta 坩埚。主要生长过程为: 原料在 850 °C 下化料 24 h, 然后以 2 °C/h 速度降至 630 °C, 在此过程中, Mg₃Sb₂ 晶体从溶液中缓慢析出, 随后再将材料温度回升至 650 °C, 同时利用离心机对坩埚进行高速旋甩, 使 Mg₃Sb₂ 晶体与 Sb 助熔剂分离。实验发现, 生长过程中 Ta 坩埚与 Sb 发生了一定程度反应并生成 TaSb₂, 因此 Mg₃Sb₂ 晶体倾向于以 TaSb₂ 为基底成核发育长大。该方法生长得到的 Mg₃Sb₂ 晶体形貌为层片状, 面内尺寸约 6~7 mm, 厚约 0.2~1.5 mm, 如图 5(a)所示。对于 Mg₃Bi₂ 晶体生长, 工艺流程与 Mg₃Sb₂ 整体相似, 差别仅在于原料化料温度为 650 °C, 溶液以相对较慢的 1.5 °C/h 速

度冷却至 350 °C。通过助熔剂法生长的 Mg₃Bi₂ 晶体具有一定塑性力学特征, 而 Mg₃Sb₂ 晶体较脆。2020 年, 美国西北大学 Snyder 等^[54]也利用类似技术生长了 Te 掺杂 Mg₃Sb₂ 晶体, 原料初始配方为 $n(\text{Mg}) : n(\text{Sb}) : n(\text{Te})=3.3 : 7 : 0.02$, 最终制备的晶体也呈片状, 面内尺寸约为 5~10 mm, 厚度约为 0.2 mm, 如图 5(b)所示。

通常利用 Sb 或 Bi 助熔剂生长的 Mg₃X₂ 晶体存在 Mg 元素缺失, 材料呈 p 型导电, 但热电性能不高。因此, 采用 Mg 作为助熔剂是生长 n 型 Mg₃X₂ 晶体的重要途径。2020 年, Pan 等^[55]利用 Mg 助熔剂生长了 Mg₃Bi₂、Mg₃Sb₂ 和 Mg₃Bi_{1.25}Sb_{0.75} 等不同组分晶体, 原料配方分别为 $n(\text{Mg}) : n(\text{Bi})=5 : 2$, $n(\text{Mg}) : n(\text{Sb})=8 : 2$ 和 $n(\text{Mg}) : n(\text{Bi}) : n(\text{Sb})=11 : 3 : 1$ 。其中 Mg₃Bi₂ 晶体生长工艺参数为: 原料在 750 °C 熔化 48 h, 然后按 2 °C/h 速度冷却至 600 °C。对于 Mg₃Sb₂ 和 Mg₃Bi_{1.25}Sb_{0.75} 晶体, 原料熔化温度调整为 900 °C, 冷却目标温度为 700 °C, 冷却速度不变。为方便晶体生长结束后采用离心旋甩分离 Mg 助熔剂, 实验在 Ta 坩埚内特意设计了一层 Ta 过滤网以有效分离晶体与助熔剂。图 5(c)是获得的片状 Mg₃Bi_{1.25}Sb_{0.75} 晶体形貌, 面内尺寸最长达 10 mm, 厚 0.2 mm。

1.4 助熔剂坩埚下降法

从上述研究来看, 无论是以 Sb、Bi 还是以 Mg 为助熔剂都能获得 Mg₃X₂ 晶体, 但 these 方法生长的晶体尺寸较小, 尤其是难以满足性能测试对晶体多个方向的取样要求。因此, 如何改进工艺以获取大尺寸块状 Mg₃X₂ 晶体是亟需解决的问题。

在已有工作基础上, 本团队尝试将助熔剂法与坩埚下降技术相结合, 成功摸索出一套制备厘米级块状 Mg₃Sb₂ 晶体的工艺^[56]。图 6(a)是采用助熔剂坩埚下降法生长 Y 掺杂 Mg₃Sb₂ 晶体的原理示意图。

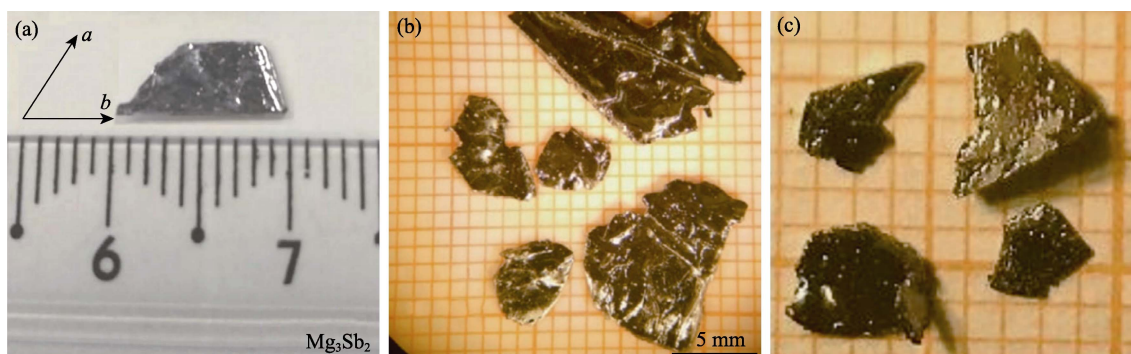
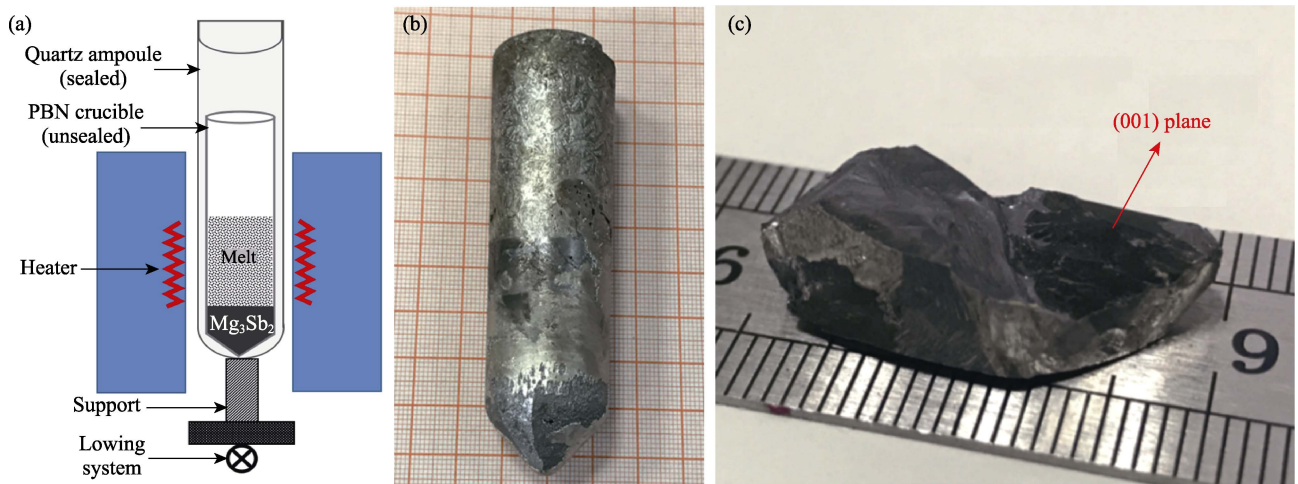


图 5 助熔剂法生长 Mg₃Sb_{2-x}Bi_x 晶体

Fig. 5 Mg₃Sb_{2-x}Bi_x crystals grown by flux method

(a) Sb flux grown Mg₃Sb₂^[53]; (b) Te-doped Mg₃Sb₂ crystals^[54]; (c) Mg flux grown Mg₃Bi_{1.25}Sb_{0.75} crystal^[55]

图6 助熔剂法生长 Mg_3Sb_2 晶体^[56]Fig. 6 Mg_3Sb_2 crystal grown by flux method^[56]

(a) Schematic diagram of Y-doped Mg_3Sb_2 crystal growth by flux Bridgman method; (b) As grown crystal; (c) Mg_3Sb_2 single crystal with the size of 8 mm×10 mm×25 mm

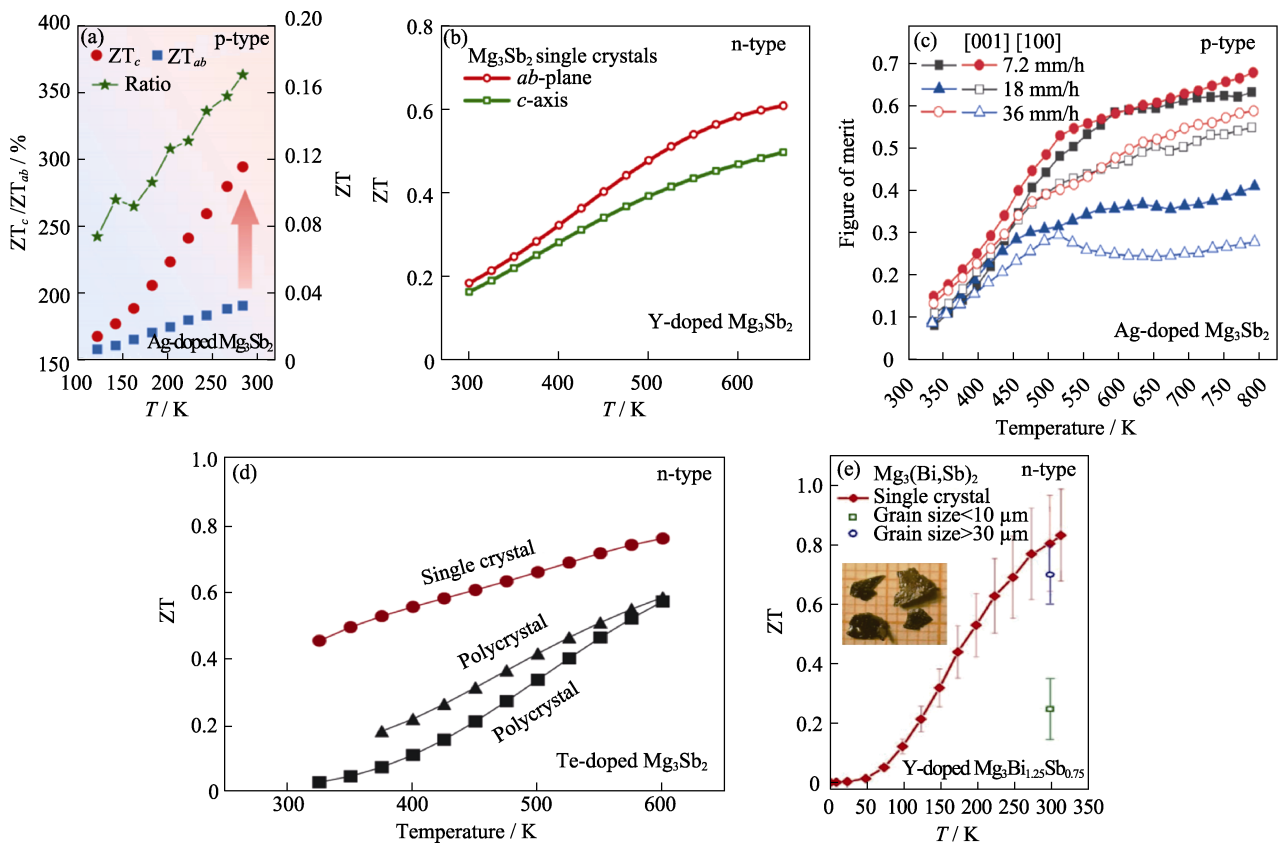
原料按 $n(Mg) : n(Sb) : n(Bi) : n(Y)=3.05 : 3.5 : 1 : 0.018$ 比例进行配比, 助熔剂为 Sb/Bi 混合物。将原料装入 $\phi 28$ mm 的高纯热解氮化硼(PBN)坩埚中, 再用 $\phi 30$ mm 的石英坩埚抽真空密封。根据经典的温度-溶解度关系, Mg_3Sb_2 在 Sb/Bi 溶剂中根据温度不同可分为三种状态: 稳定态、亚稳定饱和态及不稳定过饱和态。在稳定状态下, Mg_3Sb_2 充分溶解在 Sb/Bi 溶剂中, 由于溶质不饱和, 晶体将很难析出。相反, 若溶液处于不稳定过饱和状态, 溶质则极易从溶剂中析出结晶, 但晶核众多又将导致晶体颗粒细小。而将溶液转变为亚稳定饱和状态则更有利于获得大尺寸晶体^[52]。该研究中, Mg_3Sb_2 晶体在自建的坩埚下降炉中进行生长, 炉体控温 870 °C, 温度梯度约 40 °C/cm。通过移动坩埚将溶液往低温区过渡, 逐渐使 Mg_3Sb_2 -Sb/Bi 体系成为亚稳定饱和态, 进而通过自发成核实现晶体稳定生长。随着晶体不断从 Sb/Bi 溶剂中消耗析出, 溶液中 Mg_3Sb_2 质量分数将越来越少, 随着温度持续降低, 少量 Mg_3Sb_2 溶解于溶剂中, 将始终处于不饱和状态而不再析出。

图 6(b) 是晶体生长结束后从 PBN 坩埚中取出的原生态晶锭, 从底部清晰可见获得了较大单晶颗粒。图 6(c) 是晶锭中的代表性晶体, 尺寸约 8 mm× 10 mm× 25 mm, 其表面有明显的(001)解理面。粉末 XRD 测试表明晶体的物相结构与 Mg_3Sb_2 标准卡片完全吻合, 且其中没有发现第二相物质, EDS 分析显示 Mg、Sb 元素在晶体中分布均匀。虽然晶体生长原料中使用了大量 Bi, 但在晶体中却没有形成 Mg_3Bi_2 化合物, 这主要是因为 Sb 的电负性高于 Bi, 在溶液体系中将优先与 Mg 结合。此外初始原料中

Sb 元素大量富余, 更抑制了 Mg_3Bi_2 的生成, 即使晶体生长过程中形成少量 Mg_3Bi_2 , 也会被多余的 Sb 置换成 Mg_3Sb_2 。由此可见, 助熔剂坩埚下降法为大尺寸 Mg_3X_2 晶体制备提供了新思路。

2 Mg_3X_2 晶体的热电性能

Mg_3X_2 材料具有非立方结构, 其热电性能的各向异性值得关注。浙江大学 Xin 等^[53]利用 Sb 或 Bi 为助熔剂生长的 Mg_3Bi_2 和 Mg_3Sb_2 晶体缺 Mg, 表现出 p 型导电行为。300 K 下, Mg_3Bi_2 晶体的面外电阻率是面内电阻率的 1/2, 这主要由于面外方向具有更高的迁移率。此外, Mg_3Sb_2 晶体面外和面内方向电阻率也呈现出各向异性。前期由于晶体生长工艺不成熟, 上述晶体材料均呈层片状, 这限制了对热电性能各向异性更深入的研究。后续通过开发新的晶体生长技术获得了大尺寸或颗粒状晶体, 对有关 Mg_3X_2 晶体热电性能各向异性的认识才更加深入。譬如, 对于温度冷却法生长的 p 型 Ag 掺杂 Mg_3Sb_2 晶体^[50], 300 K 下其 c 方向的迁移率是 ab 面的 3 倍, 前者的电学功率因子 $PF \sim 0.7$ $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ 明显优于后者的 0.3 $mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-2}$ 。这主要是因为沿解理面 ab 方向的有效质量 m^* 为 $1.15 m_e$, 垂直解理面 c 方向的 m^* 为 $0.15 m_e$, 两者差异近 8 倍, 导致迁移率和电阻率体现出强烈的各向异性。热输运方面, 300 K 下该晶体 c 方向的晶格热导率 (1.6 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) 比 ab 面的 (2.3 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$) 低约 30%。在电/热输运性质的共同影响下, c 方向的 PF 较高, 但热导率偏低, 相应 ZT 沿 c 方向更优, 300 K 下达到 ~ 0.12 , 是 ab 面 (~ 0.03) 的 4 倍 (图 7(a))。本团队使用助熔剂坩埚下降法生长的 n

图 7 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 晶体热电性能Fig. 7 Thermoelectric properties of $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ crystals

(a) Thermoelectric properties of Mg_3Sb_2 crystals grown by modified temperature cooling method^[56]; (b) Sb/Bi flux Bridgman method^[56]; (c) Directional solidification method^[51]; (d) Sb flux method^[54]; (e) Mg flux method^[55]

型 Y 掺杂 Mg_3Sb_2 晶体在 300~650 K 范围内沿 ab 面的晶格热导率 ($1.4\sim 0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) 稍高于沿 c 方向的 ($1.3\sim 0.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$); 电学性能方面, ab 面的电导率比 c 方向的电导率高~20%。这说明 c 方向热导率偏低的同时 PF 也偏低, 最终 700 K 温度下 c 方向的 ZT(0.48) 小于 ab 面的(0.6) (图 7(b))^[56]。总体而言, 无论 p 型或 n 型 Mg_3Sb_2 晶体, 它们的晶格热导率各向异性均较弱, 远不如典型层状材料明显(如 Bi_2Te_3 、 SnSe 等^[57-58])。不同的是, p 型 Mg_3Sb_2 晶体电学性能的各向异性很强, 但 n 型电学性能各向异性却较弱。因此, 在研究 Mg_3Sb_2 晶体性能时, 需视主导材料的电子或空穴导电类型详加考虑。

值得关注的是, 晶体生长工艺尤其是速度会对 ZT 构成直接影响^[51]。通过定向凝固法生长的 p 型 Ag 掺杂 Mg_3Sb_2 晶体, 当改变生长速度时, 晶体的 ZT 会在高温下表现出较大区别, 如 7.2 mm/h 速度生长晶体的沿 ab 面和 c 方向的 ZT 值分别为~0.62 和~0.68, 而以 36 mm/h 速度生长晶体两个方向上的 ZT 分别为~0.6 和~0.25(图 7(c))。究其原因, 主要是不同生长速度导致了晶体质量的差异。在临界速度 20 mm/h 以下, 晶体生长界面非常稳定; 超过临界

速度后, 界面稳定性被破坏, 晶体内部包含大量 Sb 第二相物质, 成为载流子和声子运动的散射中心。因此, 在载流子浓度近似的情况下, 相比于 36 mm/h 快速生长的晶体, 以 7.2 mm/h 较慢速度生长的晶体具有更高的电导率, 从而 ZT 值更优。

如前所述, Mg_3Sb_2 价带顶的能带简并度小于具有多能谷特征导带的能带简并度, n 型 Mg_3Sb_2 晶体的热电性能理论上优于 p 型晶体, 因此 n 型 Mg_3Sb_2 晶体的热电性能历来更受人们重视。通过能带结构调控并结合热导率优化等手段进一步提高 n 型 Mg_3Sb_2 晶体的 ZT, 已取得了明显效果。如 Imasato 等^[54]利用 Sb 为助熔剂, 通过 Mg 蒸汽退火、Te 掺杂方式生长的 Mg_3Sb_2 晶体载流子浓度和电导率均得到了增强, ZT 在 600 K 温度下达到 0.8(图 7(d))。Pan 等^[55]以 Mg 为助熔剂, 通过 Y 掺杂、Bi 固溶方式生长的 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{1.25}$ 晶体热导率显著下降, 最佳 ZT 在 300 K 达到 0.82(图 7(e))。这些性能与商用 n 型 Bi_2Te_3 十分接近, 对后续材料开发与应用有重要参考价值。

为更清晰地理解 Mg_3X_2 晶体生长及热电性能的发展现状, 对相关研究结果进行了统计(表 1)。

表 1 不同方法生长 Mg_3X_2 晶体及热电性能研究结果统计
 Table 1 Growth results of Mg_3X_2 crystal by different methods and their thermoelectric properties

Method	Composition	Type	Shape and size	ZT_{max}	Year	Ref.
Temperature cooling	Mn-doped Mg_3Sb_2	n	Flake, 6–7 mm	0.11 ($//ab$ plane, 500 K)	2014	[48]
	$Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$	p	Flake, 6–7 mm	0.006 ($//ab$ plane, 300 K)	2015	[49]
	Ag-doped Mg_3Sb_2	p	Bulk, 3 mm×6 mm×10 mm	0.03 ($//ab$ plane, 300 K) 0.12 ($\square ab$ plane, 300 K)	2021	[50]
Flux method	Mg_3Sb_2 (Sb Flux)	p	Flake, 6–7 mm	–	2018	[53]
	Mg_3Bi_2 (Bi Flux)	p	Flake, 6–7 mm	–	2018	[53]
	Y-doped Mg_3Sb_2 (Mg Flux)	n	Flake, 3–8 mm	–	2020	[55]
	Y-doped Mg_3Bi_2 (Mg Flux)	n/p	Flake, 3–8 mm	–	2020	[55]
	Y-doped $Mg_3Bi_{1.25}Sb_{0.75}$ (Mg Flux)	n	Flake, 3–10 mm	0.82 ($//ab$ plane, 325 K)	2020	[55]
	Te-doped Mg_3Sb_2 (Sb Flux)	n	Flake, 5–10 mm	0.78 ($//ab$ plane, 600 K)	2020	[54]
Directional solidification	Ag-doped Mg_3Sb_2	p	Ingot, ϕ 10 mm×50 mm	0.62 ($//ab$ plane, 800 K)	2020	[51]
				0.68 ($\square ab$ plane, 800 K)		
Flux Bridgman	Y-doped Mg_3Sb_2 (Sb/Bi Flux)	n	Bulk, 8 mm×10 mm×25 mm	0.60 ($//ab$ plane, 700 K)	2021	[56]
				0.48 ($\square ab$ plane, 700 K)		

从表 1 可见,在晶体生长方法选择上,温度冷却法和助熔剂法可生长出片状或颗粒状晶体,定向凝固法和助熔剂坩埚下降法能获得块状晶体,相对而言,后两种方法制备的 Mg_3X_2 晶体尺寸更能满足热电性能测试对各向异性的要求。需指出的是,定向凝固法仅给出了整根晶锭尺寸,其有效晶体体积尚不确定。对比现有状况,助熔剂坩埚下降法在制备大尺寸 Mg_3X_2 晶体方面更具竞争力。热电性能方面, Mg_3Bi_2 属于半金属材料,受能带间隙小、Seebeck 系数低等属性制约,其热电性能微弱,缺乏系统研究,发展较为缓慢。 Mg_3Sb_2 晶体分为 p 型和 n 型两种类型,其中 n 型材料的 ZT 更优越,这主要与其能带结构有关。此外, Mg_3Sb_2 晶体具有较弱的热导率各向异性,而 p 型相比于 n 型具有更强的电学性能各向异性,这导致 p 型 Mg_3Sb_2 晶体呈现出更强的 ZT 各向异性。晶体生长速度、Mg 补偿、元素掺杂及固溶等手段在调控 Mg_3Sb_2 基晶体的热电性能方面发挥了显著作用,至今 p 型最高 ZT 为 0.68, n 型最高 ZT 为 0.82。这些方法策略能为 Mg_3Sb_2 基晶体热电性能深入研究提供了重要借鉴。

3 总结与展望

Zintl 相 Mg_3X_2 ($X= Sb, Bi$) 晶体是一类无毒性、价格低且在室温附近性能高的新型热电材料,本论文针对近年来 Mg_3X_2 晶体生长及热电性能的研究进展进行了归纳总结。针对 Mg_3X_2 晶体生长 Mg 元素易挥发且具有活泼金属特性等难点,目前已开发出了温度冷却法、定向凝固法、助熔剂法、助熔剂坩

埚下降法等多种晶体生长技术,其中助熔剂坩埚下降法在制备大尺寸块状晶体上更有优势。受能带间隙小、Seebeck 系数低等因素制约, Mg_3Bi_2 晶体热电性能微弱,发展缓慢。由于价带和导带的能带对称性差异, p 型 Mg_3Sb_2 晶体热电性能的各向异性强于 n 型晶体。通过能带结构调控并结合热导率优化等策略, p 型和 n 型 Mg_3Sb_2 基晶体的 ZT 最高值分别达到 0.68 和 0.82。

基于以上对 Mg_3X_2 晶体生长和热电性能现状的了解,该材料未来具有如下发展趋势:

1) 尽管当前研究已生长出不少 Mg_3X_2 晶体,但大部分晶体尺寸较小,而且难以获得有效 n 型掺杂及阴离子元素固溶的 Mg_3X_2 晶体。助熔剂坩埚下降法被证明是一种制备大尺寸 Mg_3X_2 晶体的关键技术,鉴于 Mg 元素蒸汽压较高以及腐蚀性强等问题,选择更合适的助熔剂体系、更理想材质和尺寸的坩埚、优化生长工艺是进一步获得大尺寸高质量单晶并实现热电性能调控的重要考虑因素。

2) 现有多晶材料研究结果表明,调控 $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ 固溶体化学组成可影响能带结构和声子散射,进而提高热电性能。后续工作可在深入研究 $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ 固溶体相图的基础上,开展不同阴离子成分固溶体单晶生长,进而深入研究其电声结构机制和热电性能。

3) 与多晶材料类似,阳离子 Y 元素掺杂和阴离子 Te 元素掺杂都是调控 $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ 晶体载流子浓度的有效手段。由于晶体生长具有提纯功能,掺杂和排杂之间的矛盾导致精准调控载流子浓度十分困难。此外, $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ 晶体的载流子浓度类型会因

制备过程中 Mg 元素缺失或过量而显著改变。后续工作可从晶格动力学、热力学、助熔剂类型等方面对晶体生长工艺进行优化,以期进一步提高 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 晶体的热电性能。

综上所述, Mg_3X_2 基晶体是一类很有发展前景的新型热电材料,通过对 Mg_3X_2 晶体生长和热电性能进行归纳和展望,将为后续 Zintl 相 Mg_3X_2 基晶体研究提供参考。

参考文献:

- [1] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 2008, **321(5895)**: 1457.
- [2] SHI X, CHEN L, UHER C. Recent advances in high-performance bulk thermoelectric materials. *International Materials Reviews*, 2016, **61(6)**: 379.
- [3] GAYNER C, KAR K K. Recent advances in thermoelectric materials. *Progress in Materials Science*, 2016, **83**: 330.
- [4] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward. *Science*, 2017, **357(6358)**: eaak9997.
- [5] IOFFE A F, STILBANS L S, IORDANISHVILI E K, et al. Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling. *Physics Today*, 1959, **12(5)**: 42.
- [6] MAO J, LIU Z, ZHOU J, et al. Advances in thermoelectrics. *Advances in Physics*, 2018, **67(2)**: 69.
- [7] WEI T R, QIN Y, DENG T, et al. Copper chalcogenide thermoelectric materials. *Science China Materials*, 2019, **62(1)**: 8.
- [8] ZHAO K, QIU P, SHI X, et al. Recent advances in liquid-like thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(8)**: 1903867.
- [9] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices. *Chemical Reviews*, 2020, **120(15)**: 7399.
- [10] ZHANG X, BU Z, SHI X, et al. Electronic quality factor for thermoelectrics. *Science Advances*, 2020, **6(46)**: eabc0726.
- [11] ZHU T, LIU Y, FU C, et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29(14)**: 1605884.
- [12] BISWAS K, HE J, BLUM I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, **489(7416)**: 414.
- [13] PEI Y, SHI X, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473(7345)**: 66.
- [14] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, **508(7496)**: 373.
- [15] LIU H, SHI X, XU F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nature Materials*, 2012, **11(5)**: 422.
- [16] HEREMANS J P, JOVOVIC V, TOBERER E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science*, 2008, **321(5888)**: 554.
- [17] HSU K F, LOO S, GUO F, et al. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, **303(5659)**: 818.
- [18] GUPTA R P, MCCARTY R, SHARP J. Practical contact resistance measurement method for bulk Bi_2Te_3 -based thermoelectric devices. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43(6)**: 1608.
- [19] PEI J, CAI B, ZHUANG H L, et al. Bi_2Te_3 -based applied thermoelectric materials: research advances and new challenges. *National Science Review*, 2020, **7(12)**: 1856.
- [20] MAO J, CHEN G, REN Z. Thermoelectric cooling materials. *Nature Materials*, 2021, **20(4)**: 454.
- [21] PINCHERLE L, RADCLIFFE J M. Semiconducting intermetallic compounds. *Advances in Physics*, 1956, **5(19)**: 271.
- [22] SLACK G A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, 2018: 407.
- [23] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Isotropic conduction network and defect chemistry in $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_2$ -based layered Zintl compounds with high thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 2016, **28(46)**: 10182.
- [24] MAO J, SHUAI J, SONG S, et al. 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*, 2017, **114(40)**: 10548.
- [25] ZHANG J, SONG L, PEDERSEN S H, et al. Discovery of high-performance low-cost n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands. *Nature Communications*, 2017, **8(1)**: 13901.
- [26] KUO J J, KANG S D, IMASATO K, et al. Grain boundary dominated charge transport in Mg_3Sb_2 -based compounds. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11(2)**: 429.
- [27] IMASATO K, KANG S D, SNYDER G J. Exceptional thermoelectric performance in $\text{Mg}_3\text{Sb}_{0.6}\text{Bi}_{1.4}$ for low-grade waste heat recovery. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12(3)**: 965.
- [28] MAO J, ZHU H, DING Z, et al. High thermoelectric cooling performance of n-type Mg_3Bi_2 -based materials. *Science*, 2019, **365(6452)**: 495.
- [29] SHU R, ZHOU Y, WANG Q, et al. $\text{Mg}_{3+\delta}\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}$ family: a promising substitute for the state-of-the-art n-type thermoelectric materials near room temperature. *Advanced Functional Materials*, 2019, **29(4)**: 1807235.
- [30] WOOD M, KUO J J, IMASATO K, et al. Improvement of low-temperature ZT in a Mg_3Sb_2 - Mg_3Bi_2 solid solution via Mg-vapor annealing. *Advanced Materials*, 2019, **31(35)**: 1902337.
- [31] ZHANG F, CHEN C, YAO H, et al. High-performance N-type Mg_3Sb_2 towards thermoelectric application near room temperature. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30(5)**: 1906143.
- [32] YING P, HE R, MAO J, et al. Towards tellurium-free thermoelectric modules for power generation from low-grade heat. *Nature Communications*, 2021, **12(1)**: 1121.
- [33] MARTINEZ-RIPOLL M, HAASE A, BRAUER G. The crystal structure of α - Mg_3Sb_2 . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1974, **30(8)**: 2006.
- [34] LI A, FU C, ZHAO X, et al. High-performance $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ thermoelectrics: progress and perspective. *Research*, 2020, **2020**: 1934848.
- [35] ZHENG C, HOFFMANN R, NESPER R, et al. Site preferences and bond length differences in CaAl_2Si_2 -type Zintl compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108(8)**: 1876.
- [36] OHNO S, IMASATO K, ANAND S, et al. Phase boundary mapping to obtain n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectrics. *Joule*, 2018, **2(1)**: 141.
- [37] BHARDWAJ A, RAJPUT A, SHUKLA A K, et al. Mg_3Sb_2 -based Zintl compound: a non-toxic, inexpensive and abundant thermoelectric material for power generation. *RSC Advances*, 2013, **3(22)**: 8504.
- [38] MAO J, WU Y, SONG S, et al. Defect engineering for realizing high thermoelectric performance in n-type Mg_3Sb_2 -based materials. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(10)**: 2245.
- [39] SHUAI J, WANG Y, KIM H S, et al. Thermoelectric properties of Na-doped Zintl compound: $\text{Mg}_{3-x}\text{Na}_x\text{Sb}_2$. *Acta Materialia*, 2015, **93**: 187.
- [40] ZHANG J, SONG L, SIST M, et al. Chemical bonding origin of

- the unexpected isotropic physical properties in thermoelectric Mg_3Sb_2 and related materials. *Nature Communications*, 2018, **9**(1): 4716.
- [41] SUN X, LI X, YANG J, *et al.* Achieving band convergence by tuning the bonding ionicity in n-type Mg_3Sb_2 . *Journal of Computational Chemistry*, 2019, **40**(18): 1693.
- [42] SHI X, ZHAO T, ZHANG X, *et al.* Extraordinary n-type Mg_3SbBi thermoelectrics enabled by yttrium doping. *Advanced Materials*, 2019, **31**(36): 1903387.
- [43] ZHANG F, CHEN C, YAO H, *et al.* High-performance N-type Mg_3Sb_2 towards thermoelectric application near room temperature. *Advanced Functional Materials*, 2020, **30**(5): 1906143.
- [44] SHI X, ZHANG X, GANOSE A, *et al.* Compromise between band structure and phonon scattering in efficient n- $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ thermoelectrics. *Materials Today Physics*, 2021, **18**: 100362.
- [45] ZHANG J, SONG L, IVERSEN B B. Rapid one-step synthesis and compaction of high-performance n-type Mg_3Sb_2 thermoelectrics. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(11): 4278.
- [46] NAYEB-HASHEMI A A, CLARK J B. The Mg-Sb (magnesium-antimony) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1984, **5**(6): 579.
- [47] GRUBE G. Metallographische mitteilungen aus dem institut für anorganische chemie der universität göttingen. XXV. Über die legierungen des magnesiums mit kadmium, zink, wismut und antimon. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 1906, **49**(1): 72.
- [48] KIM S, KIM C, HONG Y K, *et al.* Thermoelectric properties of Mn-doped Mg-Sb single crystals. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(31): 12311.
- [49] KIM S H, KIM C M, HONG Y K, *et al.* Thermoelectric properties of $Mg_3Sb_{2-x}Bi_x$ single crystals grown by Bridgman method. *Materials Research Express*, 2015, **2**(5): 055903.
- [50] LI A, HU C, HE B, *et al.* Demonstration of valley anisotropy utilized to enhance the thermoelectric power factor. *Nature Communications*, 2021, **12**(1): 5408.
- [51] LI X, XIE H, YANG B, *et al.* Influence of growth rate and orientation on thermoelectric properties in Mg_3Sb_2 crystal. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, **31**(12): 9773.
- [52] JIN M, YANG W H, WANG X H, *et al.* Growth and characterization of ZnTe single crystal via a novel Te flux vertical Bridgman method. *Rare Metals*, 2021, **40**(4): 858.
- [53] XIN J, LI G, AUFFERMANN G, *et al.* Growth and transport properties of Mg_3X_2 ($X=Sb, Bi$) single crystals. *Materials Today Physics*, 2018, **7**: 61.
- [54] IMASATO K, FU C, PAN Y, *et al.* Metallic n-type Mg_3Sb_2 single crystals demonstrate the absence of ionized impurity scattering and enhanced thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 2020, **32**(16): 1908218.
- [55] PAN Y, YAO M, HONG X, *et al.* $Mg_3(Bi, Sb)_2$ single crystals towards high thermoelectric performance. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(6): 1717.
- [56] JIN M, LIN S, LI W, *et al.* Nearly isotropic transport properties in anisotropically structured n-type single-crystalline Mg_3Sb_2 . *Materials Today Physics*, 2021, **21**: 100508.
- [57] JIN M, SHAO H, HU H, *et al.* Growth and characterization of large size undoped p-type SnSe single crystal by Horizontal Bridgman method. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **712**: 857.
- [58] KAIBE H, TANAKA Y, SAKATA M, *et al.* Anisotropic galvanomagnetic and thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3 single crystal with the composition of a useful thermoelectric cooling material. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1989, **50**(9): 945.