

Nb/Mg₃SbBi 界面层热稳定性研究

胡忠良¹, 傅贇天¹, 蒋蒙¹, 王连军¹, 江莞^{1,2}

(东华大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 功能材料研究中心, 上海 201620)

摘要: Zintl 相 Mg₃(Sb,Bi)₂ 基热电材料因在中低温区(27~500 °C)表现出优异的热电性能而受到广泛关注。然而, 由于 Mg、Sb 元素比较活泼, 在长期高温服役下易与电极发生剧烈界面扩散反应, 导致热电器件的性能和服役寿命衰减。因此, 选择能有效阻挡元素剧烈互扩散并且具有低界面接触电阻率阻挡层材料至关重要。本研究首先利用热压工艺制备出 300 °C 最高 ZT~1.4 的 n 型 Mg₃SbBi(Mg_{3.2}SbBi_{0.996}Se_{0.004}) 样品, 然后采用 Nb 粉作为扩散阻挡层一步烧结制备 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi“三明治”结构样品, 系统研究界面层的组成、微结构以及电阻随老化时间演变过程。加速老化实验(525 °C/70 h; 525 °C/170 h; 525 °C/360 h)研究发现, Nb 阻挡层中的 Mg-Sb/Bi 组分发生偏析, 表面产生裂纹, 抛光处理后界面连接完好, 无裂纹和孔洞, 界面扩散层厚度随老化时间延长缓慢增加至 1.6 μm。Nb/Mg₃SbBi 界面电阻率从初始的 12.9 μΩ·cm² 增大到 19.8、27.4 和 31.8 μΩ·cm², 表明老化导致界面处元素发生微弱扩散, 但 Nb 阻挡层仍呈现优异的阻挡性能。因此, 在 Mg₃(Sb,Bi)₂ 基热电材料体系中, 选择界面扩散微弱且结构致密的 Nb 作为阻挡层材料, 可以在确保连接可靠的同时有效阻挡 Mg、Sb 元素扩散, 从而提升 Mg₃(Sb,Bi)₂ 基器件的稳定性和可靠性, 推动其中温发电领域的应用。

关键词: Mg₃(Sb,Bi)₂; 扩散阻挡层; 界面稳定性; 界面电阻率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Thermal Stability of Nb/Mg₃SbBi Interface

HU Zhongliang¹, FU Yuntian¹, JIANG Meng¹, WANG Lianjun¹, JIANG Wan^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Institute of Functional Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Zintl-phase Mg₃(Sb,Bi)₂-based thermoelectric (TE) compounds have attracted extensive attention due to their excellent TE performance in the medium and low temperature region (27–500 °C). However, the reactive nature of Mg and Sb elements leads to violent interfacial diffusion reactions with electrodes during long-term high-temperature service, degrading TE performance and shortening lifespan of TE devices. Consequently, it is crucial to select diffusion barrier layer (DBL) with low interfacial contact resistivity to block violent interdiffusion of components. In this work, the n-type Mg₃SbBi (Mg_{3.2}SbBi_{0.996}Se_{0.004}) sample, with ZT~1.4@300 °C, and the “sandwich” structure of Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi was prepared by hot pressing sintering process. Composition and microstructure of the interfacial layer and evolution of resistance with aging time were investigated systematically. Accelerated aging results (525 °C/70 h, 525 °C/170 h, 525 °C/360 h) indicated that Mg-Sb/Bi components

收稿日期: 2023-01-04; 收到修改稿日期: 2023-03-03; 网络出版日期: 2023-03-17

基金项目: 国家自然科学基金(52174343) National Natural Science Foundation of China (52174343)

作者简介: 胡忠良(1997–), 男, 硕士研究生. E-mail: hu676789989@163.com

HU Zhongliang (1997–), male, Master candidate. E-mail: hu676789989@163.com

通信作者: 江莞, 教授. E-mail: wanjiang@dhu.edu.cn

JIANG Wan, professor. E-mail: wanjiang@dhu.edu.cn

segregation occurred in the $\text{Mg}_3\text{SbBi-Nb}$ DBL junctions, and cracks formed on the surface. However, the interfaces were well conjunctive after polishing the pellets. And the thickness of diffusion layer slowly increased to $1.6 \mu\text{m}$ after aging. Besides, resistivity of the $\text{Nb/Mg}_3\text{SbBi}$ interface slightly increased from initial $12.9 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ to 19.8, 27.4 and $31.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively, indicating the Nb DBL still displaying excellent barrier properties except for the faint diffusion during aging. Based on these data, Nb is a better choice to effectively suppress the diffusion of Mg and Sb elements achieving reliable connection, to be the DBL material in the $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ -based TE families. In conclusion, Nb can effectively improve the $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ -based devices' thermal stability and promote the application over the medium temperature power generation.

Key words: $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$; diffusion barrier layer; interface stability; interface resistivity

热电发电技术可以利用热电材料的塞贝克效应将热能直接转换成电能,回收余热和废热,提升能源利用率^[1-2]。通常,热电器件在高温环境下长期服役时,电极界面两侧元素会发生剧烈扩散,导致界面处成分结构改变、界面电阻率大幅增大,最终热电器件性能发生衰减乃至失效^[3-6]。因此,有效抑制元素扩散的阻挡层材料^[7-8]是实现热电器件长期稳定服役的前提和基础。

n 型 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 基热电材料在 27~500 °C 温度范围内表现出优异的热电性能,并且原料价格低廉、无毒环保,极具应用潜力^[9-12]。然而 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 中活泼的 Mg、Sb 元素在高温下易与 Cu、Ni 等常用^[13-14]金属电极发生扩散反应,阻碍了器件的发展和使使用。近年来,研究人员陆续报道了以 Fe 为阻挡层材料的 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 基热电单臂、单偶和多偶器件。Zhu 等^[15]利用一步热压技术将 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 热电材料与 Fe 粉阻挡层连接制备了 n 型热电单臂,在高温端为 500 °C 的情况下,转换效率达到了 10.6%。Liang 等^[16]报道了 n 型 $\text{Fe/Mg}_{3.2}\text{Bi}_{1.29}\text{Sb}_{0.7}\text{Te}_{0.01}/\text{Fe}$ 和 p 型 $\text{Bi}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}\text{Te}_3$ 的热电单偶,在高温端 300 °C 下,转换效率为(9.0%±0.5%)。Liu 等^[17]用 Fe 粉作为 n 型 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ 阻挡层材料与 p 型 MgAgSb 热电材料组装制造了 8 对热电模块,在高温端为 320 °C 的热负载下,实现了 7.3% 的转换效率。Yin 等^[18]研究了 304 不锈钢与 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 热电材料在 250 °C 恒温时效过程中界面微观形貌与中间层新相的生长规律,但实验温度远低于中温发电器件的高温端服役温度(200~500 °C)。目前 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 基热电器件阻挡层材料的研究仍处于起步阶段,而且主要围绕 Fe 及其合金粉末作为阻挡层材料开展研究,仅 Yang 等^[19]报道了非 Fe 基 Mg_2Cu 合金材料作为阻挡层的研究。此外,大部分阻挡层的恒温加速老化温度偏低,无法满足中温区 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 基热电器件的阻挡层服役性能的要求。因此,为实现 $\text{Mg}_3(\text{Sb,Bi})_2$ 基热电器

件中温发电应用,研究稳定可靠的阻挡层材料具有重要意义。

最近,本课题组利用改进的高通量筛选方法筛选与表征了 Nb 箔阻挡层,并成功制备得到 $\text{Mg}_3\text{SbBi-CoSb}_3$ 材料的 2 对热电器件,在高温端 475 °C 下实现了 9% 的转换效率和 200 次稳定的热循环服役性能^[13]。在此基础上,本研究选取 n 型 $\text{Mg}_{3.2}\text{SbBi}_{0.996}\text{Se}_{0.004}$ 热电材料和 Nb 粉作为研究对象,通过热压一步烧结制备“三明治”结构的 $\text{Mg}_3\text{SbBi/Nb/Mg}_3\text{SbBi}$ 样品,系统研究了 525 °C 恒温加速老化^[20-21]前后的界面处微结构、元素扩散和界面电阻率变化规律,探讨了 Nb 金属阻挡层变化机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

在手套箱中将 Mg 屑(99.9%, 国药集团化学试剂有限公司)、Sb 粉(99.999%, 国药集团化学试剂有限公司)、Bi 粉(99.999%, 国药集团化学试剂有限公司)、Se 粉(99%, 国药集团化学试剂有限公司)按照化学计量比称取放入高能球磨罐中,高能振动球磨(MSK-SFM-3-II, 合肥科晶)20 h(中间进行一次松粉操作)制备 n 型 $\text{Mg}_{3.2}\text{SbBi}_{0.996}\text{Se}_{0.004}$ 粉体,研磨后过 50 目(0.3 mm)筛。将所得粉体装入 $\phi 20 \text{ mm}$ 的石墨模具,在温度 750 °C,压力 50 MPa,氩气氛下,分别保温 5、15 和 30 min 进行热压烧结(ZT-40-21Y, 上海晨华),制备块体样品。

根据 Nb 理论密度 8.57 g/cm^3 ,称取 0.27 g 粒径 48 μm ,厚度 100 μm 的 Nb 粉(99.99%, Alfa, 325 目);按照密度 4.9 g/cm^3 ,称取粒径 300 μm ,厚度 5 mm 的 Mg_3SbBi 粉体~7.7 g。在手套箱中按照“ $\text{Mg}_3\text{SbBi/Nb/Mg}_3\text{SbBi}$ ”的顺序依次装入 $\phi 20 \text{ mm}$ 的石墨模具(图 1(a)),Nb 层采用药匙进行少量多次分区铺粉,

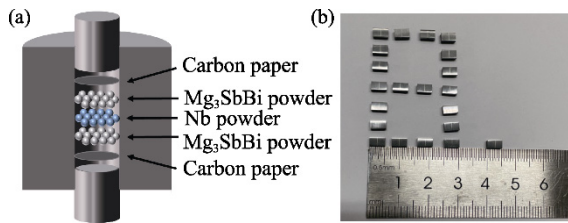


图 1 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi 样品的(a)装样示意图和(b)粒子实物照片

Fig. 1 (a) Loading diagram and (b) physical particle picture of Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi sample

每层粉体均用钢模具预压平整, 采用材料最佳烧结工艺进行烧结。将烧结后的合金铸锭用砂纸打磨后, 通过金刚石线切割(STX-202A, 沈阳科晶)制备尺寸为 3.0 mm × 3.0 mm × 5.0 mm 的“三明治”粒子(图 1(b))。

1.2 加速老化实验

将切割完成的 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi 粒子真空封装(MRVS-202, Partulob)在石英玻璃管中, 置于退火炉(上海意丰)中以 10 °C/min 速率升温至 525 °C 恒温加速老化实验, 老化时间分别为 70、170 和 360 h。每个时间点至少 3 个平行样品。

1.3 测试与表征

实验采用 X 射线衍射仪(DX-2700B, HAOYU-AN, CuK α)测试 Mg_{3.2}SbBi_{0.996}Se_{0.004} 粉体与块体样品物相。测试角度范围 $2\theta=10^\circ\sim 90^\circ$, 步进角度 0.03°。采用热电性能测试系统(ZEM-3, ULVAC-RIKO)获得材料电导率 σ 、塞贝克系数 S 。采用阿基米德排水法测试样品密度 $\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$; 采用激光热导仪(LFA-467, Netzsch)测试样品热扩散系数 $D(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$; 采用理论公式^[22]计算样品比热容 $C_p(\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$, 通过公式 $\kappa = C_p D \rho$ 计算热导率。最终计算材料的热电优值 $ZT = S^2 T \kappa$ 。

用粒径 1.25 μm (7000 目) 砂纸抛光 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi “三明治”粒子, 利用热场发射扫描电镜(TESCAN MAIA 3, Czech republic)观察界面微观形貌, 搭配能谱仪(QUANTAX EDS XFlash7, BRUKER, 加速电压 15 kV)定量分析界面元素成分含量。利用自搭建的界面电阻率测试仪, 基于文献^[23]报道的四探针法测试样品界面电阻率, 步进角 5 μm 。多次测试各个样品表面的不同位置, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 Mg₃SbBi 物相成分表征与热电性能研究

图 2(a)为高能振动球磨 20 h 后获得的

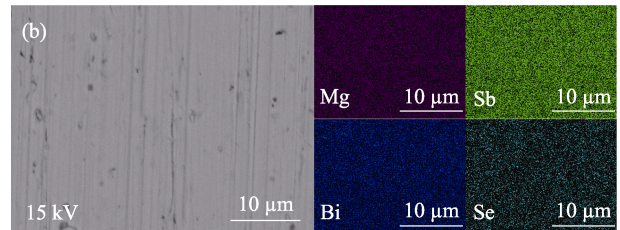
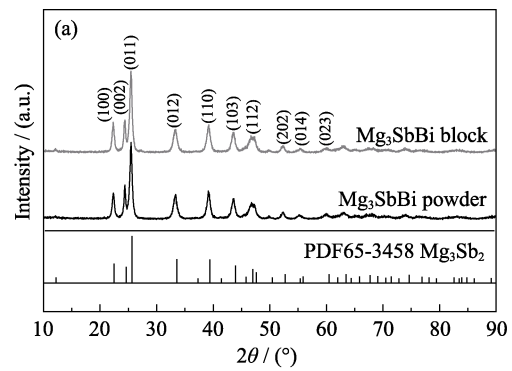


图 2 Mg₃SbBi 样品的(a)粉体与块体 XRD 衍射图谱和(b)块体面扫描元素分布图

Fig. 2 (a) Powder and bulk XRD patterns and (b) block decent scanning element distribution mappings of Mg₃SbBi sample

Mg_{3.2}SbBi_{0.996}Se_{0.004} 合金粉和热压烧结后块体样品的 XRD 谱图。主要衍射峰与纯 Mg₃Sb₂ 标准卡片 (PDF 65-3258) 衍射峰吻合, 无第二相杂峰, 说明得到了单一 Mg₃Sb₂ 相。图 2(b) 为烧结后 Mg_{3.2}SbBi_{0.996}Se_{0.004} 块体表面面扫描元素分布图。烧结后块体中 Mg、Sb、Bi 元素分布均匀, 无 Se 元素富集现象, 表明 Se 成功掺入 Mg₃SbBi 中, 与 XRD 结果吻合。

图 3 给出了不同保温时间条件下热压烧结制备 Mg_{3.2}SbBi_{0.996}Se_{0.004} 样品的热电性能。随着保温时间延长, 样品的室温电导率逐渐增大(图 3(a)), 这是因为晶粒尺寸越小晶界相散射作用越明显^[24], 延长保温时间可促进晶粒长大, 减弱晶界相散射对材料电导率的影响^[25]。样品的塞贝克系数随烧结时间延长变化不大(图 3(b)), 进一步验证了样品的低温电导率升高是由于晶界相散射减弱导致的载流子迁移率升高, 而非载流子浓度的变化。不同保温时间对样品的晶格热导率影响不大, 如图 3(c) 所示。最终, 如图 3(d) 所示, 750 °C 热压烧结 15 min 的样品最大 ZT 可以达到 1.4(测试温度 327 °C)。

2.2 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi 界面微观形貌与成分研究

图 4 给出了经过 750 °C 热压烧结(Hot Pressing, HP)15 min、切割并抛光得到“三明治”结构样品界面扫描电镜分析结果, 其中图 4(a) 方框位置放大对应图 4(b, c)。图 4(a, c) 中, Nb 阻挡层中心位置存在少量 Mg-Sb/Bi 成分和孔洞。阻挡层含有 Mg-Sb/Bi

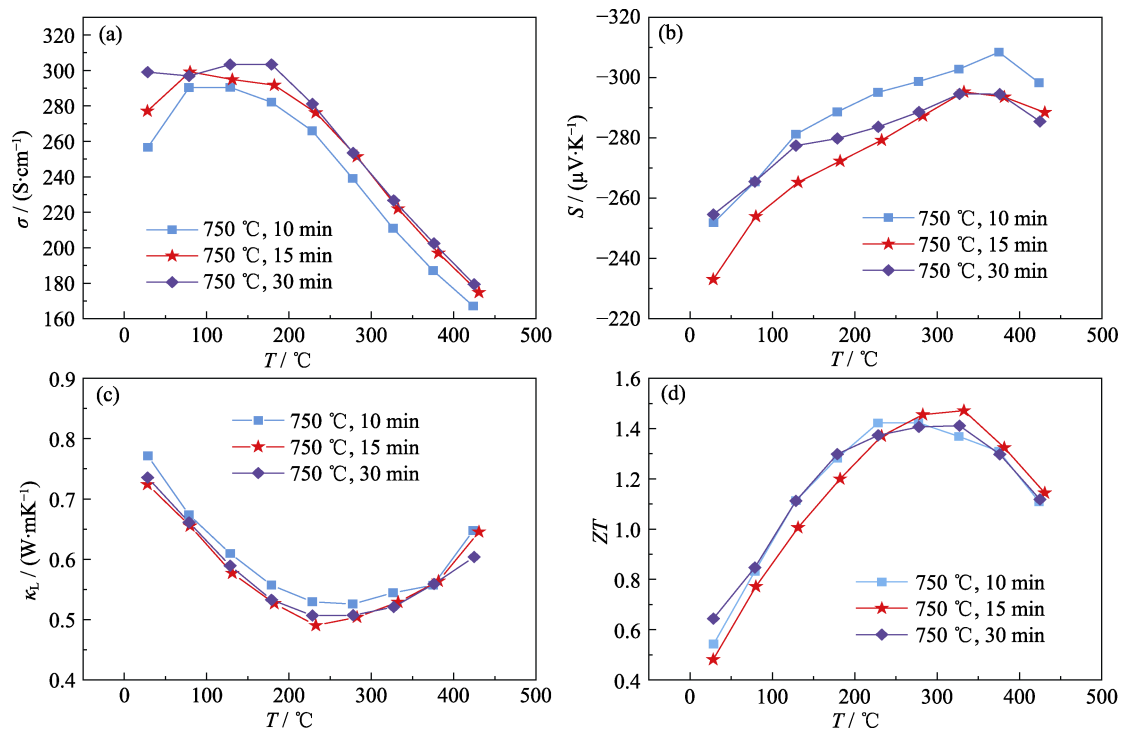


图 3 热压 750 °C 热压烧结不同时间的样品的热电性能随测试温度的变化曲线

Fig. 3 Thermoelectric properties of hot-pressed 750 °C sintered samples with various holding time as a function of test temperature (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Lattice thermal conductivity; (d) ZT

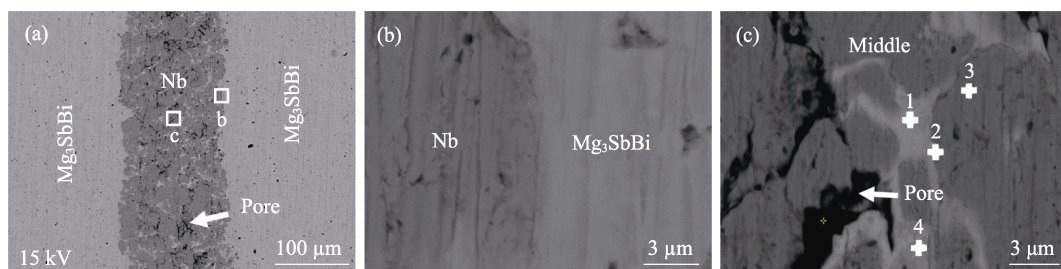


图 4 老化前 $\text{Mg}_3\text{SbBi}/\text{Nb}/\text{Mg}_3\text{SbBi}$ 样品的(a)背散射电子图和(b, c)图(a)中相应区域的放大图

Fig. 4 (a) BSE image of $\text{Mg}_3\text{SbBi}/\text{Nb}/\text{Mg}_3\text{SbBi}$ sample before aging and (b, c) magnified images of corresponding areas in (a)

成分应该是在装料过程中 Mg_3SbBi 颗粒混入 Nb 粉所导致的。孔洞是因为 750 °C 的烧结温度还不足以使 Nb 粉完全烧结致密所致。从图 4(b) 发现, Nb 阻挡层和基体界面处均连接良好, 无裂纹和孔洞, 也未生成第二相。这表明 Nb 粉在烧结过程中与 Mg_3SbBi 基体存在一定的扩散连接, 与之前报道的高通量筛选结果一致^[13]。图 4(c) 区域的 EDS (Energy Disperse Spectroscopy) 扫描结果(表 1)中, Nb 阻挡层中心位置偏离 Mg_3SbBi 化学计量比, 其中 Sb 元素含量明显降低, 而 Bi 含量增加, 但 Mg 元素与 Sb、Bi 元素之和的比例仍旧保持约 3:2, 如表 1 所示。

图 5 是封装玻璃管样品在 525 °C 分别老化 70、160、360 h 背散射分析结果。图 5(a~c) 中, Nb 阻挡层表面的 Mg_3SbBi 组分偏析产生了孔洞与微裂纹。随老化时间延长, 孔洞连接延展形成纵向裂纹。推

表 1 图 4(c) 中对应 EDS 点分析结果(原子分数)

Table 1 EDS point analysis results of the points in Fig.4(c) (in atomic)

Point	Mg/%	Sb/%	Bi/%	Nb/%
1	59.75	9.25	29.64	1.36
2	51.88	8.35	25.57	14.20
3	1.19	0.14	0.13	98.54
4	58.78	19.85	20.22	1.15

测原因是在老化过程中 Nb 阻挡层中组分偏析的 Mg_3SbBi 更易发生 Mg 挥发, 导致孔洞产生。随老化时间延长孔洞增多, 并且由于升降温过程中产生热应力导致形成裂纹。525 °C 老化 360 h 样品(图 5(c)) 的界面处存在单质 Bi, 由于 Mg_3SbBi 侧材料本身无明显结构破坏, 推测单质 Bi 来自 Nb 阻挡层中心位置成分偏析的基体。图 5(d~f) 是砂纸打磨抛

光后样品的 BSE(Backscattered Electron)照片, 从图中看出, Nb 阻挡层已没有裂纹, 与基体界面处连接良好, 这说明 Nb 阻挡层中心位置的裂纹是由 Mg₃SbBi 基体组分偏析、成分缺失导致, 并且开裂由表及里逐渐扩展, 所以避免 Mg₃SbBi 颗粒混入 Nb 阻挡层可以减少 Nb 层中产生的裂纹, 延长服役时间。

图 6 给出了经过 525 °C 老化不同时间并抛光后样品表面的 EDS 线扫描结果, 表征相应元素浓度随扫描线位移的变化关系。老化过程中 Nb/Mg₃SbBi 界面处无明显的元素扩散, 并且没有产生裂纹和孔洞, 界面扩散层厚度随老化时间延长增加缓慢, 这说明在 525 °C 恒温老化服役过程中 Nb 阻挡层与 Mg₃SbBi 基体之间的界面保持良好的化学稳定性。

2.3 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi 界面电阻率演变

图 7 是 Nb 阻挡层界面电阻率随老化时间的变化结果。从图 7(a)可以看出, Nb/Mg₃SbBi 界面初始电阻率为 12.9 μΩ·cm², 与目前文献报道的 Fe^[17-18] (~15 μΩ·cm²)、304 不锈钢^[18] (~6 μΩ·cm²)、Mg₂Cu^[19] (~11 μΩ cm²)、Nb 箔^[13] (~10 μΩ cm²) 等阻挡层材料的电阻率大小相近。经历 525 °C 老化 70、170 和 360 h 后, 界面电阻率分别增大至 19.8、27.4 和 31.8 μΩ·cm²。拟合界面电阻率随老化时间的变化关系后发现, 界面电阻率与老化时间的平方根呈线性关系, 如图 7(b) 所示, 表现出扩散主导的变化规律^[26], 这与图(5)和图(6)的结果一致。总之, 虽然长时间老化导致界面处元素发生微弱扩散, 但是 Nb 阻挡层的性能仍较为优异。

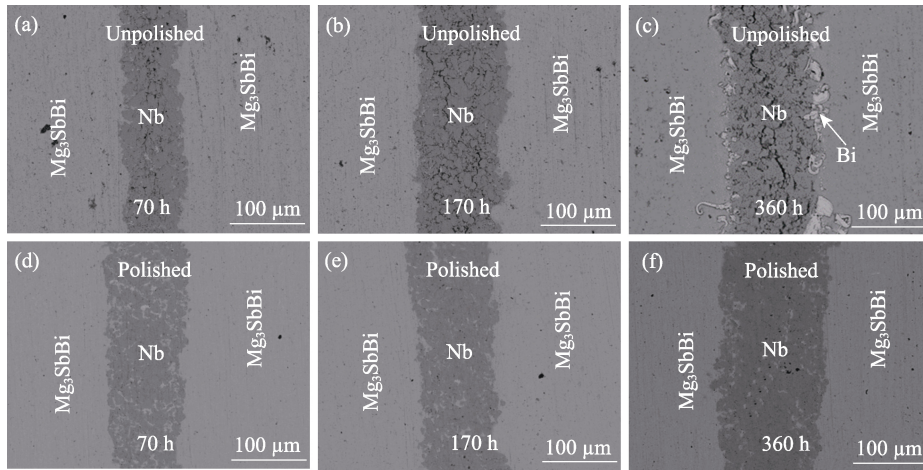


图 5 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi 结构在 525 °C 老化 70、160、360 h 的背散射电子照片

Fig. 5 BSE images of the interface of Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi after aging at 525 °C for 70, 160 and 360 h (a-c) Before polished; (d-f) After polished

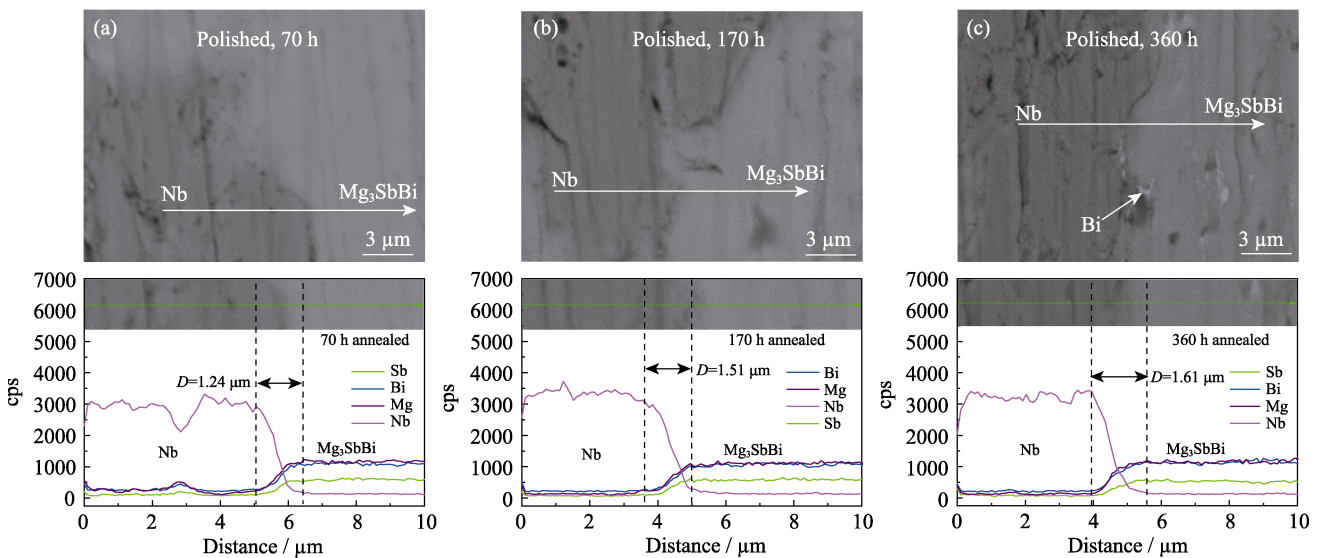
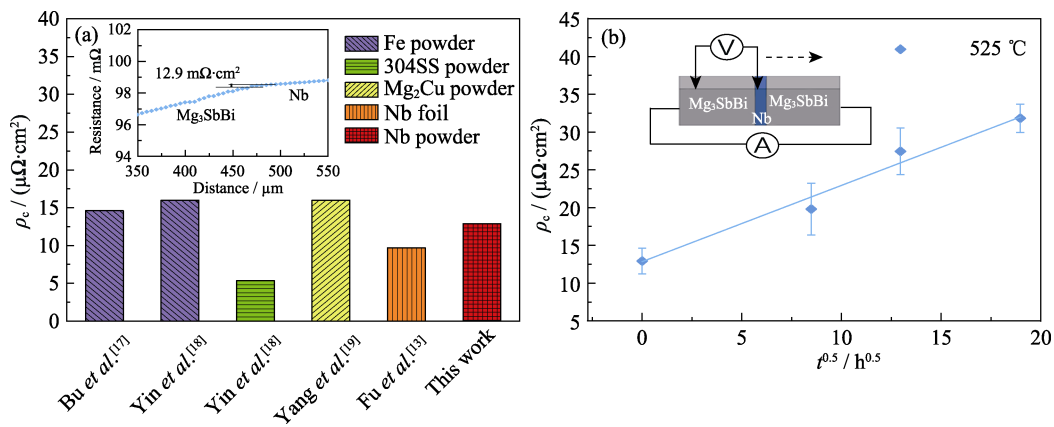


图 6 Nb/Mg₃SbBi 界面 525 °C 老化不同时间的背散射电子图(上)和线扫描结果(下)

Fig. 6 Backscatter (up) and line sweep (down) results of Nb /Mg₃SbBi interface aged at 525 °C for different time (a) 70; (b) 170 h; (c) 360 h; Colorful figures are available on website

图 7 Nb/Mg₃SbBi 的界面电阻率Fig. 7 Interface resistivities of Nb/Mg₃SbBi

(a) Comparison with literature [13,17-19]; (b) Relationship of interface resistivity with thermal aging time

3 结论

本研究首先探索了 750 °C, 50 MPa 下保温 10、15 和 30 min 的 Mg₃SbBi 热电材料性能, 发现随保温时间延长, 其低温区热电性能有所提升, 样品在 300 °C 最大 ZT 可达 1.4。然后选择 Nb 粉作为阻挡层, 热压烧结制备了 Mg₃SbBi/Nb/Mg₃SbBi “三明治”样品, 并在 525 °C 进行 70、170 及 360 h 加速老化试验, 系统研究了界面层的组成、微结构以及电阻率随老化时间的演变过程。Nb 粉阻挡层混入的 Mg₃SbBi 颗粒在烧结过程挥发导致产生孔洞。在老化过程中, Nb 粉阻挡层表层孔洞延展形成纵向裂纹, 表面抛光后, 内部无明显变化。老化前后, Nb/Mg₃SbBi 界面均连接良好, 无第二相生成, 扩散层厚度随老化时间延长缓慢增加至 1.6 μm 。界面电阻率从初始的 12.9 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增加到 19.8、27.4 和 31.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}^2$, 与老化时间的平方根呈线性关系, 表现出扩散主导的变化规律。因此, 对于 Mg₃(Sb,Bi)₂ 基热电材料器件, 选择具备微弱界面扩散且结构致密的 Nb 作为阻挡层材料, 服役过程中可以有效阻挡 Mg、Sb 元素扩散, 有利于提升器件的稳定性和可靠性。

参考文献:

- [1] ZHANG K Y, ZHENG Q, WANG L J, *et al.* Preparation and characterization of Ag₂Se-based ink used for inkjet printing. *Journal of Inorganic Materials*, 2022, **37**(10): 1109.
- [2] FAN S J, SUN T T, JIANG M, *et al.* In-situ growth of carbon nanotubes on ZnO to enhance thermoelectric and mechanical properties. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, **11**(12): 1932.
- [3] JAYACHANDRAN B, GOPALAN R, DASGUPTA T, *et al.* Elevated temperature behavior of CuPb₁₈SbTe₂₀/nano-Ag/Cu joints for thermoelectric devices. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **48**(2): 1276.
- [4] LIC C, DRYMIOTIS F, LIAO L L, *et al.* Interfacial reactions between PbTe-based thermoelectric materials and Cu and Ag bonding materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, **3**(40): 10590.
- [5] ZHANG Q H, LIAO J C, TANG Y S, *et al.* Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration. *Energy & Environmental Science*, 2017, **10**(4): 956.
- [6] LIU W S, BAI S Q. Thermoelectric interface materials: a perspective to the challenge of thermoelectric power generation module. *Journal of Materiomics*, 2019, **5**(3): 3216.
- [7] ZHANG Q H, BAI S Q, CHEN L D. Technologies and applications of thermoelectric devices: current status, challenges and prospects. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 279.
- [8] HU X K, ZHANG S M, ZHAO F, *et al.* Thermoelectric device: contact interface and interface materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 269.
- [9] TAMAKI H, SATO H K, KANNO T. Isotropic conduction network and defect chemistry in Mg_{3+ δ} Sb₂-based layered Zintl compounds with high thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 2016, **28**(46): 10182.
- [10] ZHANG J W, SONG L, PEDERSEN S H, *et al.* Discovery of high-performance low-cost n-type Mg₃Sb₂-based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands. *Nature Communications*, 2017, **8**: 13901.
- [11] LIN S Q, LI A R, FU C G, *et al.* Research progress on crystal growth and the thermoelectric properties of Zintl phase Mg₃X₂(X=Sb, Bi) based materials. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(3): 270.
- [12] YANG Q Y, QIU P F, SHI X, *et al.* Application of entropy engineering in thermoelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 347.
- [13] FU Y T, ZHANG Q H, HU Z L, *et al.* Mg₃(Bi,Sb)₂-based thermoelectric modules for efficient and reliable waste-heat utilization up to 750 K. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**(8): 3265.
- [14] WANG Y C, CHEN J, JIANG Y, *et al.* Suppression of interfacial diffusion in Mg₃Sb₂ thermoelectric materials through an Mg_{4.3}Sb₃Ni/Mg_{3.2}Sb₂Y_{0.05}/Mg_{4.3}Sb₃Ni-graded structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, **14**(29): 33419.
- [15] ZHU Q, SONG S W, ZHU H T, *et al.* Realizing high conversion efficiency of Mg₃Sb₂-based thermoelectric materials. *Journal of Power Sources*, 2019, **414**: 393.
- [16] LIANG Z, XU C, SHANG H, *et al.* High thermoelectric energy conversion efficiency of a uncouple of n-type Mg₃B₁₂ and p-type

- Bi₂Te₃. *Materials Today Physics*, 2021, **19**: 100413.
- [17] BU Z, ZHANG X, HU Y, *et al.* An over 10% module efficiency obtained using non-Bi₂Te₃ thermoelectric materials for recovering heat of <600 K. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14(12)**: 6506.
- [18] YIN L, CHEN C, ZHANG F, *et al.* Reliable N-type Mg_{3.2}Sb_{1.5}Bi_{0.49}Te_{0.01}/304 stainless steel junction for thermoelectric applications. *Acta Materialia*, 2020, **198**: 25.
- [19] YANG J W, LI G D, ZHU H T, *et al.* Next-generation thermoelectric cooling modules based on high-performance Mg₃(Bi,Sb)₂ material. *Joule*, 2022, **6(1)**: 193.
- [20] CHU J, GU M, LIU R H, *et al.* Interfacial behaviors of p-type Ce₃Fe₂Co_{4-x}Sb₁₂/Nb thermoelectric joints. *Functional Materials Letters*, 2020, **13(5)**: 2051020.
- [21] SHAO X, LIU R H, WANG L, *et al.* Interfacial stress analysis on skutterudite-based thermoelectric joints under service conditions. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(2)**: 30.
- [22] AGNE M T, IMASATO K, ANAND S, *et al.* Heat capacity of Mg₃Sb₂, Mg₃Bi₂, and their alloys at high temperature. *Materials Today Physics*, 2018, **6**: 83.
- [23] THIMONT Y, LOGNONÉ Q, GOUPIL C, *et al.* Design of apparatus for Ni/Mg₂Si and Ni/MnSi_{1.75} contact resistance determination for thermoelectric legs. *Journal of Electronic Materials*, 2014, **43(6)**: 2023.
- [24] KUO J J, KANG S D, IMASATO K, *et al.* Grain boundary dominated charge transport in Mg₃Sb₂-based compounds. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11(2)**: 429.
- [25] WOOD M, KUO J J, IMASATO K, *et al.* Improvement of low-temperature ZT in a Mg₃Sb₂-Mg₃Bi₂ solid solution via Mg-vapor annealing. *Advanced Materials*, 2019, **31(35)**: 1902337.
- [26] CHU J, HUANG J, LIU R H, *et al.* Electrode interface optimization advances conversion efficiency and stability of thermoelectric devices. *Nature Communications*, 2020, **11(1)**: 2723.