

应变调控 Mg_3Bi_2 热电性能的第一性原理计算*杨再萍¹⁾, 孙林慧¹⁾, 王艳¹⁾, 胡翠娥^{1†)}, 曾召益^{1†)}, 陈军²⁾

1) (重庆师范大学物理与光电工程学院, 重庆 401331)

2) (应用物理与计算数学研究所计算物理全国重点实验, 北京 100088)

摘 要

Mg_3Bi_2 基热电材料因元素成本低廉且低晶格热导率而备受关注, 其性能优化是当前研究的关键。本文通过应变调控策略直接操纵电子能带结构与声子色散关系, 从而优化 Mg_3Bi_2 的热电性能。基于第一性原理计算与玻尔兹曼输运理论, 系统研究了在室温下宽应变范围内 (-2.5%至+3%) Mg_3Bi_2 的稳定性、晶格热导率及热电性能的变化规律。计算结果表明, Mg_3Bi_2 在宽应变范围内兼具力学稳定性和动力学稳定性, 其晶格热导率随温度的升高而降低。此外, 压缩应变可显著提升晶格热导率, 而拉伸应变有利于获得更低的晶格热导率。N 型 Mg_3Bi_2 晶体在-2.5%的压缩应变下获得最大 ZT 值, 较未应变状态提升 45.48%, 而 P 型 Mg_3Bi_2 晶体在 3%拉伸应变下 ZT 值提升了 28.05%。计算和理论分析结果表明, 压缩应变可增强 N 型 Mg_3Bi_2 的热电性能, 拉伸应变则能优化 P 型 Mg_3Bi_2 的热电性能。

关键词: Mg_3Bi_2 , 晶格动力学, 晶格热导率, 热电性能

PACS: 63.20.-e; 66.70.-f; 72.15.Jf

基金: 计算物理全国重点实验室基金 (批准号: SYSM-2006-WDZC-05)、重庆师范大学博士启动项目 (批准号: 25XLB023) 和重庆市科研创新校级项目 (批准号: YKC26056) 资助的课题

† 通信作者. E-mail: cuiehu@126.com; zhaoyizeng@126.com

第一作者. E-mail: 2996623690@qq.com

1 引言

热电材料是一种可以直接将热能与电能进行相互转换的功能性材料,在能源回收、固态制冷等领域具有重要应用。目前对热电材料性能的评判标准是无量纲品质因数,即 ZT 值,其表达式为 $ZT = S^2 \sigma T / (\kappa_e + \kappa_L)$,其中 S 为塞贝克系数, σ 为电导率, T 为绝对温度, κ_e 与 κ_L 分别代表电子热导率和晶格热导率,两者总和为总热导率 κ 。材料的电输运性能一般用功率因子来表征,其表达式为 $PF = S^2 \sigma$ 。因此,高性能热电材料通常会具备高功率因子和低热导率。然而塞贝克系数、电导率、热导率这些参数之间相互耦合,这使得热电性能的优化成为一个颇具挑战的研究课题。长期以来, Bi_2Te_3 是近室温区主要商业化材料之一。然而,该体系中包含稀有且具有毒性的碲 (Te) 元素,导致材料成本高、供应受限,严重制约其大规模应用^[1,2]。而 Mg_3Bi_2 材料无毒性、高丰度、价格低廉且具有极低晶格热导率,使得 Mg_3Bi_2 在热电材料的研究中受到广泛关注。

Mg_3Bi_2 在 976 K 以下且压力不超过 4 GPa 时以 α 相存在,属于 $\text{P}\bar{3}\text{m1}$ 空间群^[3-5]。Chang 等人基于第一性原理计算提出,本征 Mg_3Bi_2 具有 II 型节线半金属特征^[6], Zhou 等人的研究也表明 Mg_3Bi_2 具有半金属电子结构^[7]。尽管 Mg_3Bi_2 具有半金属的典型电子结构特征,其晶格热导率却异常低下。Peng 等人发现在 AMg_2Pn_2 化合物 ($\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}; \text{Pn} = \text{Sb}, \text{Bi}$) 中,软剪切模量及高非谐性为 Mg_3Bi_2 与 Mg_3Sb_2 所特有,实验证实二者声速与弹性模量随温度升高快速下降,直接源于声模软化^[8]。此外, Ding 等人通过非弹性中子散射和非弹性 X 射线散射与第一性原理计算,深入揭示了具有异常低晶格热导率的物理机制:由 Mg-Bi 键的特定晶格动力学行为导致声子非谐性增强^[9]。

研究表明,本征 Mg_3Bi_2 的热电性能,尤其是其电学输运性质,存在显著短板。尽管该材料具备本征极低的晶格热导率 (约 $1.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$),但塞贝克系数绝对值也偏低 (约 $30\text{-}50 \mu\text{V/K}$),导致热电优值 ZT 仅为 0.05 左右^[10],远未达到实用化要求。 Mg_3Bi_2 材料热电性能的优化途径主要包括低维化^[11,12]、缺陷工程^[13]、化学掺杂^[14-16]以及合金化^[15-19]等,这些方法旨在通过调控电子与声子输运行为来提升其热电优值。例如:Te 掺杂单晶 Mg_3Bi_2 在室温下沿 ab 面的 ZT 约为 0.65; $\text{Mg}_3(\text{Bi}, \text{Sb})_2$ 合金在室温附近也可实现最大 0.8 左右的 ZT 值^[16],这说明该体系具有巨大的热电性能提升空间。

除上述优化手段外,应变工程因其实验的灵活性和实际应用性而受到广泛关注。通过高压调控,可以在不引入化学复杂性的前提下,可逆且连续地改变晶格常数和原子间相互作用势,从而直接揭示压力对声子散射与热输运通道的影响。在与 Mg_3Bi_2

结构相似的 Mg_3Sb_2 体系中, 已有理论研究证实通过引入晶格应力能够有效改善材料的热电性能。Peng 等人通过施加应变, 成功地提高了 Mg_3Sb_2 的热电性能, 表明应变调控能显著增强其热电性能^[20]。此外, Mg_3Bi_2 还具有优异的塑性变形能力。最早在 2010 年, Zhou 等人基于密度泛函理论预测得到 Mg_3Bi_2 是韧性相, 具有延展性^[21]。实验表明, 单晶 $\alpha\text{-Mg}_3\text{Bi}_2$ 沿 ab 面和 c 轴可承受超过 90% 的压缩应变而不会发生宏观断裂, 同时还能分别实现约 17% 的拉伸应变及超过 30% 的弯曲应变^[22]。尤为突出的是, Zhao 等人研究发现, 沿 ab 平面施加拉伸时, 单晶 Mg_3Bi_2 的室温拉伸应变甚至可高达 100%, 进一步证实了其出色的延展性^[19,23]。这种将卓越塑性变形能力与高热电潜力集于一体的特性, 在传统热电材料中极为罕见, 不仅为其在实际器件中的加工与应用奠定了重要基础, 也为 Mg_3Bi_2 基材料的商业化前景开辟了新的空间。

关于 Mg_3Bi_2 的热电性能的研究主要集中于晶格热导率和 ZT 值随温度的变化规律^[11], 以及晶格应变对电子输运性质的影响^[20]。然而, 对于晶格应变如何系统调控 Mg_3Bi_2 的晶格热导率及其最终对 ZT 值的综合影响, 尚缺乏系统的研究。因此, 本研究采用第一性原理计算方法, 系统探究应变对 Mg_3Bi_2 晶格热导率、电输运性质及热电性能的影响, 能够为 Mg_3Bi_2 热电性能的定向优化提供理论依据。

2 计算原理与方法

本文利用密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理方法, 计算了 Mg_3Bi_2 的热电性能。所有计算均采用 VASP 软件包进行, 交换关联泛函选用的广义梯度近似 (GGA)^[24] 下的 PBE 泛函描述。为了保证计算结果的精度, 平面波基组的截至能设置为 500 eV。收敛精度为 10^{-6} eV/atom。结构优化时 K 点设置为 $15 \times 15 \times 9$, 原子间力的收敛精度设置为 0.001 eV/Å。此外, Mg_3Bi_2 的声子色散关系与晶格热导率通过从头算分子动力学 (AIMD) 方法获得。在 AIMD 模拟中, 我们构建了一个 $4 \times 3 \times 3$ 的超胞, 其中包含 72 个 Bi 和 108 个 Mg 原子, 时间步长设为 1 fs, 总模拟时长 30 ps。平面波截断能设为 300 eV, 采用 $2 \times 3 \times 2$ K 点网格。谐波与非谐原子间力常数通过温度依赖有效势 (TDEP) 方法^[25] 计算获得, 并用于后续声子谱及晶格热导率等性质的推导。晶格热导率的表达式如下:

$$K_{\alpha\alpha} = \frac{1}{V} \sum_{\text{qs}} C_{\text{qs}} v_{\alpha\text{qs}}^2 \tau_{\alpha\text{qs}} \quad (1)$$

其中 C_{qs} 、 $v_{\alpha\text{qs}}$ 和 $\tau_{\alpha\text{qs}}$ 分别代表模式比热、声子速度和声子寿命。基于优化后的能带结构, 通过求解玻尔兹曼输运方程^[26] 计算电子输运系数, 并使用 BoltzTraP 软件包计算得

到电导率/电子弛豫时间(σ/τ)和塞贝克系数, 电子热导率 κ_e 则根据 Wiedemann-Franz 定律^[27]求得

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (2)$$

其中 L 是洛伦兹常数($2.4 \times 10^8 \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$), σ 是电导率, T 是绝对温度。总热导率由晶格热导率与电子热导率求和得到。另外, 基于形变势理论^[28], 三维材料体系的弛豫时间为

$$\tau = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^4 C_l}{3(K_B T)^{3/2} E_l m^{*3/2}} \quad (3)$$

其中, $\hbar$ 表示约化普朗克常数, C_l 表示的弹性常数, K_B 代表玻尔兹曼常数, T 代表温度, E_l 是形变势能, m^* 代表有效质量。

3 结果与讨论

3.1 晶格结构与稳定性

室温下, Mg_3Bi_2 呈三角反 La_2O_3 型结构, 其晶胞如图 1 所示。优化后的晶格参数为 $a=b=4.715 \text{ \AA}$, $c=7.457 \text{ \AA}$, $V=143.594 \text{ \AA}^3$ 。本文的结果与已有的计算值 $a=4.683 \text{ \AA}$, $c=7.396 \text{ \AA}$ ^[29]和实验参考值 $a=4.675 \text{ \AA}$, $c=7.416 \text{ \AA}$ ^[30]吻合。晶格常数随应变的变化关系如表 1 所示。结果显示, 在 -2.5% 的压缩应变到 3% 的拉伸应变范围内, 晶格常数均随应变线性增加。值得注意的是, c 轴晶格常数对应变的响应略大于 a/b 轴, 其变化率更高, 这说明其沿 c 轴方向 (即垂直于层方向) 的键合相对较弱, 力学响应更为敏感。

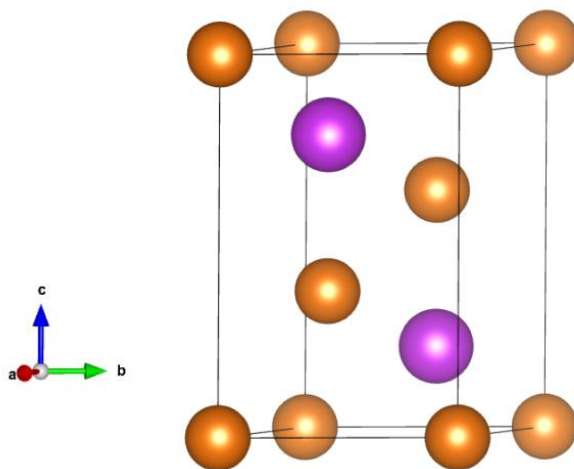


图 1 Mg_3Bi_2 的晶胞结构。橙色圆球是 Mg 原子, 紫色圆球是 Bi 原子。

Fig.1. Crystal structure of Mg_3Bi_2 . Orange and purple spheres represent Mg and Bi atoms, respectively

表 1 Mg_3Bi_2 的晶格常数和体积随应变的变化

Table 1. Lattice constants and volume of Mg_3Bi_2 under different strains

Strain(%)	$a=b$ (Å)	c (Å)	V (Å ³)
3	4.849	7.703	156.901
2	4.804	7.621	152.375
1	4.759	7.540	147.937
0	4.714	7.460	143.594
-1	4.668	7.381	139.322
-2	4.621	7.305	135.142
-2.5	4.598	7.266	133.084

利用能量-应变方法^[31,32]计算了不同应变下的弹性常数（表 2）。零压下的弹性常数与已有计算结果相符合^[33]。根据波恩判据方程（如下）^[34]，能够分析 Mg_3Bi_2 的力学稳定性：

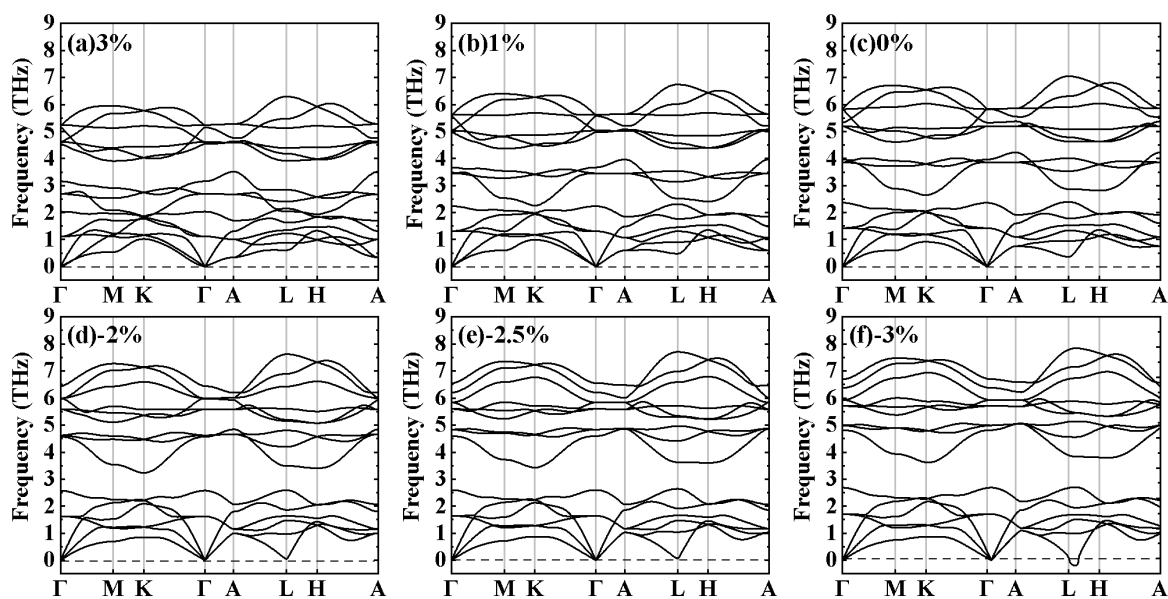
$$C_{44} > 0; C_{11} - C_{12} > 0; (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0; (C_{11} - C_{12})C_{44} - 2C_{14}^2 > 0 \quad (4)$$

可以看出，所有应变下 Mg_3Bi_2 的弹性常数满足波恩判据方程，表明该材料不会因外力而发生结构转变或破坏。此外，材料在零压下的体积模量 B 、杨氏模量 E 和剪切模量 G 均与实验测量数据（ $B=38.39$ GPa, $G=13.39$ GPa, $E=35.98$ GPa）^[8]相符。从 3%（最大拉伸）到 -2.5%（最大压缩），体积模量、杨氏模量和剪切模量均呈非线性增长。其中 G 的增幅最为显著，而 B 的增幅相对有限，表明应变对材料抗剪切能力的调控远强于抗压缩能力。该差异与前述 c 轴方向键合较弱的各向异性特征相一致：压缩应变主要抑制层间弱键的剪切滑移。

表 2 在 0 K 下不同应变条件下的弹性常数 C_{ij} 、体积模量 B 、杨氏模量 E 和剪切模量 G (GPa) 计算值

Table 2. The calculated values of elastic constant C_{ij} , bulk module B , Young's modulus E and shear modulus G (GPa) under different strains at 0 K.

Strain(%)	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{33}	C_{44}	B	E	G
3	45.468	24.0	13.128	-5.543	48.998	3.024	26.664	13.649	4.824
2	49.541	26.502	15.289	-4.745	54.287	5.984	29.688	23.708	8.672
1	53.914	29.281	17.648	-3.936	59.961	8.930	32.968	30.925	11.508
0	58.590	32.356	20.274	-3.084	66.096	11.973	36.548	37.063	13.923
Other ^[33]	57.790	34.050	----	----	64.670	12.240	36.640	----	13.360
-1	63.561	35.733	23.181	-2.226	72.727	15.083	40.441	42.606	16.085
-2	68.952	39.577	26.366	-1.262	80.040	18.293	44.726	47.906	18.126
-2.5	71.805	41.705	28.164	-0.766	83.778	19.918	47.049	50.425	19.081

图 2 300 K 下不同应变下 Mg_3Bi_2 的声子色散关系曲线Fig.2. Phonon dispersion relationship curve of Mg_3Bi_2 under different strains at 300 K

Mg_3Bi_2 在 300 K 不同压力下的声子色散关系曲线如图 2 所示, 在宽应变范围(+3%至-2.5%)内, 所有声子模式的频率均为正值, 未出现虚频, 表明常温条件下 Mg_3Bi_2 晶体结构具备良好的晶格动力学稳定性。即使在接近相变的临界应变时, 其晶格动力学稳定性依然保持完好。值得注意的是, 随着压缩应变的增加, 高对称点 L 处声学支的频率呈现软化的趋势, 当压缩应变到达-3%后, L 点处的声子色散关系出现虚频, 说明在临界压缩应变超过-2.5%时, 结构开始不稳定。实验研究表明, Mg_3Bi_2 结构相变临界压力约为 4 GPa^[4,5]。我们的计算显示, -2.5%应变(对应约 3.6 GPa)的声子色散关系无虚频, 而-3%应变(对应约 4.4 GPa)的声子谱中出现虚频, 结构失稳。此外, 随着压强的增加, 声子频率整体呈现出缓慢增大的趋势, 这源于压缩导致体积收缩、力常数增大。而 L 点处声学支的软化, 意味着非谐效应主导的局域晶格失稳, 是高压相变的动力学先兆。

3.2 晶格热导率

基于 TDEP 方法计算的力常数, 我们获得了 Mg_3Bi_2 在 100 K-800 K 范围内的晶格热导率 κ_L , 结果如图 3 所示。总体而言, κ_L 随温度升高单调下降, 当温度超过一定阈值后, 其值趋于平稳。温度升高加剧了声子间的散射过程, 使声子平均自由程衰减, 进而导致晶格热导率下降。而在高温区, 热导率趋于饱和, 其根源在于热容已接近 Dulong-Petit 极限, 不再随温度显著增长。 Mg_3Bi_2 的热输运行为在面内 (x/y) 与面外 (z) 方向上表现出一定的近各向同性。在 300 K 和零压条件下, 计算得到的面内 κ_L 为 $1.17 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 面外方向为 $1.35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($\kappa_c/\kappa_a=1.15$), 与实验值(约 $1.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

[10] 吻合良好。在温度高于 200 K 的范围内，两种计算方法的结果均与 Liu 等人^[35]和 Mao 等人的实验值吻合。当温度低于 200 K 时，我们的计算结果高于实验值，原因在于低温热导率由长波声学声子主导，其弛豫时间对散射机制的选择高度敏感，QHA 忽略非谐展宽的温度依赖，会导致声子寿命被系统性地高估。而 AIMD 方法中有限超胞尺寸难以精确描述波长超过超胞尺度的声学模式。

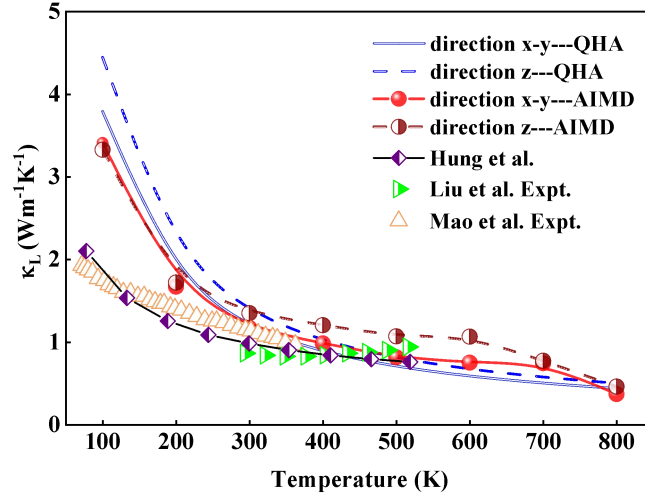


图 3 Mg_3Bi_2 的晶格热导率随温度的变化。蓝色线条描述的数据是 300K 下外推的数据，红色圆形数据是对应温度下计算的数据，紫色菱形和橙色空心三角为 Liu 等人^[35]、Mao 等人^[10]的实验数据，绿色半空心三角为 Hung 等人^[29]的计算数据。

Fig.3. Temperature-dependent lattice thermal conductivity of Mg_3Bi_2 . The blue line represents data extrapolated from 300 K, the red circles are calculated data at the corresponding temperatures, the purple diamonds and orange hollow triangles represent the experimental data from Liu et al.^[35], Mao et al.^[10], the green half-filled triangles are calculated data from Hung et al.^[29]

为了探索应变调控对 Mg_3Bi_2 晶格热导率的影响，我们计算了 300 K 下 3%至-2.5%应变范围内的 κ_L 值。计算结果如图 4 所示，晶格热导率对应变的响应呈现出显著的非对称性。从拉伸 (+3%) 到压缩 (-2.5%)，晶格热导率逐渐增加，这种增长趋势平滑地跨越了零应变点。这意味着压缩应变可有效提升晶格热导率，而拉伸应变有利于获得更低的晶格热导率。为进一步分析晶格热导率变化的物理机制，我们基于格林函数方法计算了 300 K 下 Mg_3Bi_2 的声子自能。声子自能函数可表示为

$$\sum_{\vec{k},s}(\omega) = \Delta_{\vec{k},s}(\omega) - i\Gamma_{\vec{k},s}(\omega) \quad (5)$$

其中实部 $\Delta_{\vec{k},s}(\omega)$ 对应声子频移，虚部 $\Gamma_{\vec{k},s}(\omega)$ 对应声子线宽。根据声子谱函数理论，声子弛豫时间与线宽满足

$$\tau = \frac{1}{2\Gamma} \quad (6)$$

即声子弛豫时间和线宽成反比，即线宽和声子散射率成正比^[36,37]。

在大部分半导体材料中，热导率主要由声学支贡献。我们的工作中也发现应变对横波

声学支有显著影响,尤其是在高对称点 M 和 A 点变化显著。为此,我们给出了高对称点 M 和 A 处声学声子线宽随应变的变化情况,如图 5 所示。图中彩色竖线横坐标对应该高对称点下每个声子分支的本征频率,在该本征频率下我们对比了不同应变对散射率的影响。压缩应变下声子线宽逐渐减小,散射减弱。压强的增大有助于增强 Mg_3Bi_2 的晶格热导性能。随着拉伸应变增大, M 点 TA1 声子分支的线宽未发生明显变化,而 TA2 和 LA 分支的线宽则显著增大;对于 A 点, LA 分支的线宽受应变影响较弱,但 TA1 和 TA2 分支的线宽明显增大。线宽增大意味着声子散射加剧,从而抑制 Mg_3Bi_2 的晶格热输运,降低其晶格热导率。此外,声子群速度是影响晶格热导率的另一关键因素,由固体物理可知,晶格热导率与声子群速度成正相关。300 K 下 Mg_3Bi_2 的声子群速度随应变的变化如图 6 所示。计算结果表明,三个声学分支 TA1、TA2 及 LA 的声子群速度随压缩应变的增大而增大,随拉伸应变的增大而减小。这表明压缩应变不仅能抑制非谐散射,还能提高声子群速度,二者协同促进了晶格热导率的提升。拉伸应变则相反。

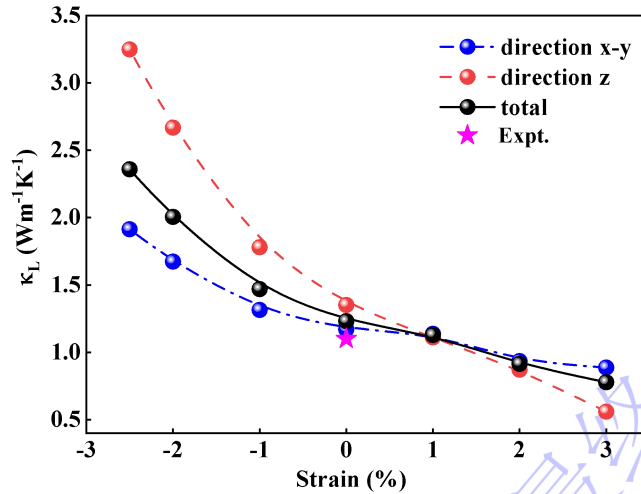
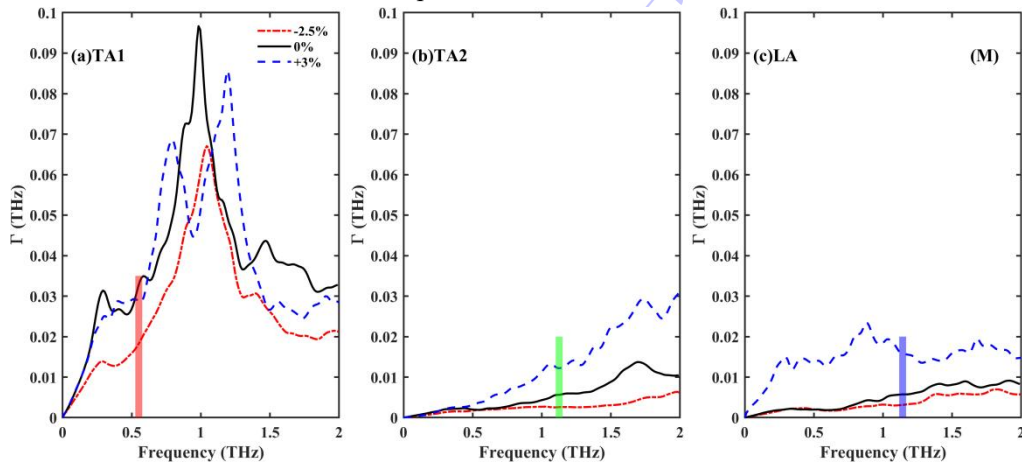


图 4 300 K 下 Mg_3Bi_2 的晶格热导率随应变的变化。洋红色五角星数据是实验数据^[10]。

Fig.4. Lattice thermal conductivity of Mg_3Bi_2 under different strains at 300 K. Magenta five-pointed star are experimental data^[10]



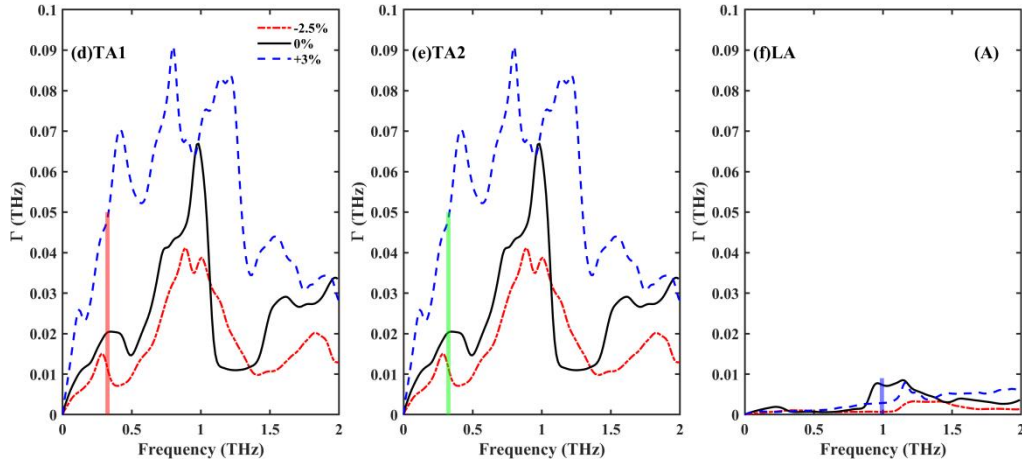


图 5 (a)–(c) 分别表示高对称点 M 处 TA1、TA2 和 LA 模式的声子线宽；(d)–(f) 分别表示高对称点 A 处 TA1、TA2 和 LA 模式的声子线宽。红色虚线、黑色实线和蓝色点划线分别对应 -2.5%、0% 和 +3% 应变。彩色竖条表示声子本征频率。

Fig. 5 Panels (a)–(c) show the phonon linewidths of the TA1, TA2, and LA modes at the high-symmetry M point, respectively, while panels (d)–(f) show those at the high-symmetry A point, respectively. The red dashed, black solid, and blue dash-dotted curves represent strains of -2.5%, 0%, and +3%, respectively. Colored vertical bars denote the phonon eigenfrequency $\omega_{\vec{k},s}$.

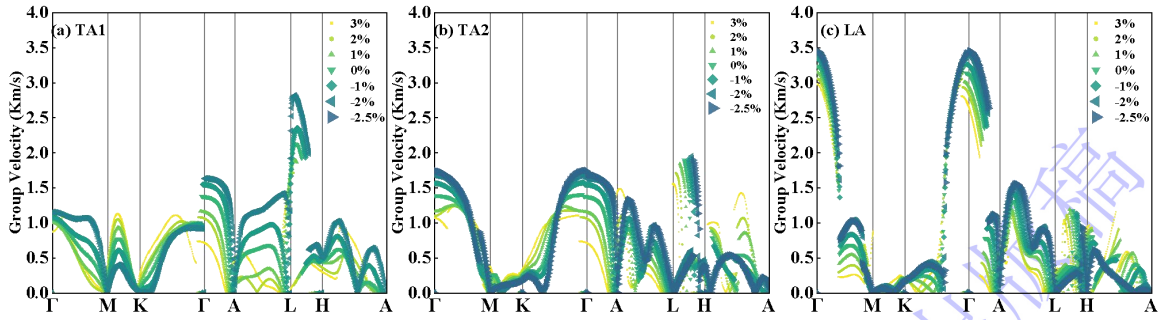
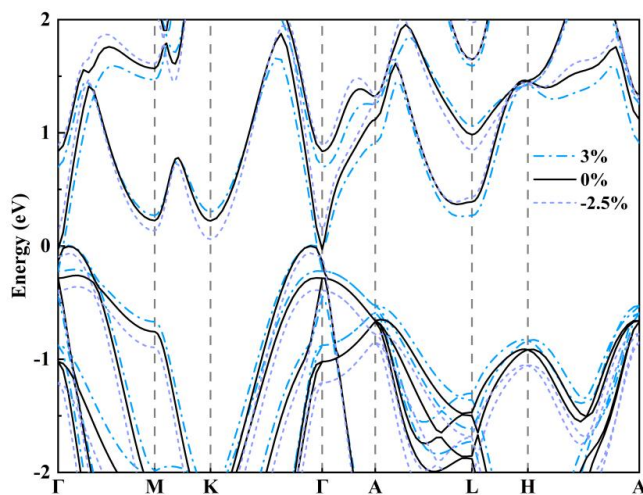


图 6 (a)、(b) 和 (c) 分别是三个声学分支 TA1、TA2 和 LA 的声子群速度的变化

Fig. 6. (a), (b), and (c) are the variation of the phonon group velocities of the three acoustic branches, TA1, TA2, and LA, respectively.

3.3 电输运性质与热电性能

不同应变下的能带结构如图 7 所示， Mg_3Bi_2 的带隙对压缩应变具有显著依赖性。拉伸应变使带隙略有减小，维持半金属特征。压缩应变则使带隙增大，当压缩达 -2% 时，体系打开约 0.11 eV 的带隙并转变为半导体，-2.5% 时带隙进一步增至 0.12 eV，有效抑制双极扩散，有助于提升热电性能。常压下， Mg_3Bi_2 为半金属。施加压力后，原子间距缩短引发的势场周期性变化使能带从交叠演变为带隙打开。该压力诱导的带隙演化趋势与 Peng 等人基于 PBE 泛函的计算结果定性一致，即体系在约 2 GPa 处发生从零带隙到有限带隙的转变^[20]。

图 7 不同应变下的 Mg_3Bi_2 的能带结构Fig. 7. The band structure of Mg_3Bi_2 under strain regulation

本文采用常数弛豫时间近似, 弛豫时间 τ 基于形变势理论计算得到 (见表 3), 以避免经验取值的随意性, 300 K 时的弛豫时间计算结果如表 3 所示。

表 3 Mg_3Bi_2 材料在 300 K 下的有效质量 m^* 、弹性常数 C 、形变势常数 E 和弛豫时间 τ Table 3 The effective mass m^* (m_e), elastic constant C ($\text{eV}/\text{\AA}^3$), deformation potential constant E (eV), and relaxation time τ (fs) of Mg_3Bi_2 at 300 K.

Material	Type	m^* (m_e)	C ($\text{eV}/\text{\AA}^3$)	E (eV)	τ (fs)
Mg_3Bi_2	N	0.42	0.19	11.71	28.29
	P	0.40	0.19	12.66	26.04

图 8 给出了在 300 K 下应变调控 Mg_3Bi_2 的塞贝克系数随载流子浓度的变化情况。对于 Mg_3Bi_2 这类半金属体系, 由于导带与价带发生重叠, 室温下体系处于双极效应主导的区域, 严重限制了塞贝克系数的幅值。随着应变状态改变, 能带重叠量越大, 电子-空穴对越容易激发, 塞贝克系数越低。因此, 在半金属体系中, 塞贝克系数最大值 $S_{\max}$ 与能带重叠程度负相关。应变对塞贝克系数的调控呈现显著的载流子类型依赖性。对于 N 型 Mg_3Bi_2 , 塞贝克系数随压缩应变的增大而增大, 随拉伸应变的增大而减小, 与能带重叠程度的变化趋势基本一致。

300 K 下 Mg_3Bi_2 的电导率和载流子浓度之间的关系如图 9 所示。从图中可以看出, 最低电导率对应变的依赖关系与塞贝克系数呈现相同的变化规律。功率因子和载流子浓度之间的关系如图 10 所示。功率因子随载流子浓度的增加呈现先上升后下降的趋势, 表现出典型的单峰特征。对于 N 型 Mg_3Bi_2 , 施加 -2.5% 的压缩应变后, 功率因子由无应变时的 $29.39 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 提升至 $45.36 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 优化幅度达 54.34%。相比之下, P 型 Mg_3Bi_2 对应变的响应则呈现不同的趋势: 拉伸应变虽能在一定程度上优化其功率因子, 但提升幅度远不及 N 型, 仅由无应变时的 $21.13 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 略微增至 22.22

$\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

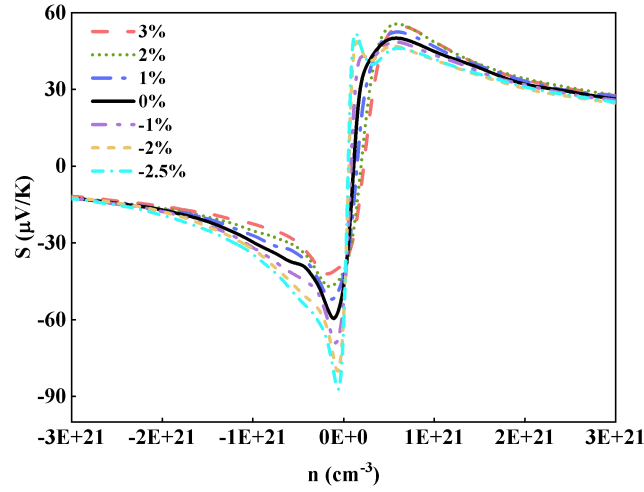


图 8 不同应变下的 Mg_3Bi_2 的塞贝克系数随载流子浓度的变化。载流子浓度为正值代表 P 型掺杂, 反之为 N 型掺杂。

Fig.8. The Seebeck coefficient of Mg_3Bi_2 as a function of carrier concentration under strain. Positive and negative carrier concentrations denote P-type and N-type doping, respectively.

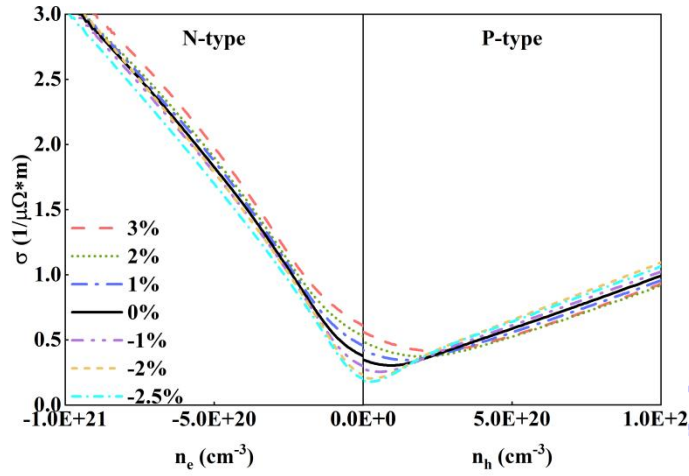


图 9 不同应变下的 Mg_3Bi_2 的电导率随载流子浓度的变化

Fig.9. The electrical conductivity of Mg_3Bi_2 as a function of carrier concentration under strain.

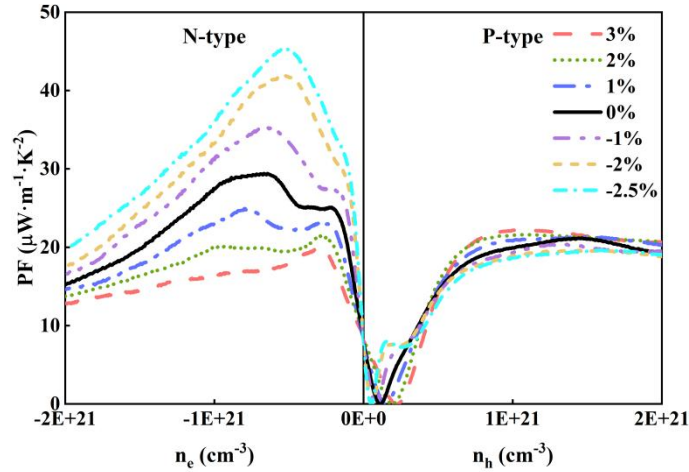


图 10 不同应变下的 Mg_3Bi_2 的功率因子(PF)随载流子浓度的变化

Fig.10. The power factor of Mg_3Bi_2 as a function of carrier concentration under strain.

不同应变下 ZT 值随载流子浓度的变化如图 11 所示。我们计算得到 P 型 Mg_3Bi_2 在载流子浓度为 $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时的理论值为 0.05，与文献报道的实验值一致，且该浓度落在实验上合理的区间内^[10]。因此，计算结果与实验具有良好的一致性，验证了本工作计算方法的可信度。在最佳载流子浓度为 $7.87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 条件下，N 型 Mg_3Bi_2 在 -2.5% 压缩应变下取得最大 ZT 值 0.161，相较于无应变条件下的 ZT (0.113)，其热电性能提升了约 45.48%。尽管压缩应变导致晶格热导率有所升高，但功率因子同时获得了更为显著的优化，这一有利因素在竞争中占据主导地位，从而最终实现了 ZT 值的整体提升。在最佳载流子浓度为 $7.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 条件下，P 型 Mg_3Bi_2 晶体在 3% 拉伸应变下取得最大 ZT 值 0.105，相较于无应变条件下的 ZT (0.082)，其热电性能提升了约 28.05%，由于拉伸应变对电子输运性能影响较小， ZT 值的提高主要归因于晶格热导率的降低。另外，N 型 Mg_3Bi_2 在室温下的载流子浓度可达 $1.33 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[22]，我们计算的最佳载流子浓度恰处于这一可行区间内。这表明，通过应变调控引起的 ZT 值提升，在实际应用条件下具有可操作性，具备良好的应用前景。总体来说，压缩应变增强 N 型、拉伸应变增强 P 型的热电性能。这种应变极性的选择性源于导带底与价带顶对晶格形变的不同响应——压缩应变更有利于优化电子输运（N 型），而拉伸应变则更有利于优化空穴输运（P 型）。

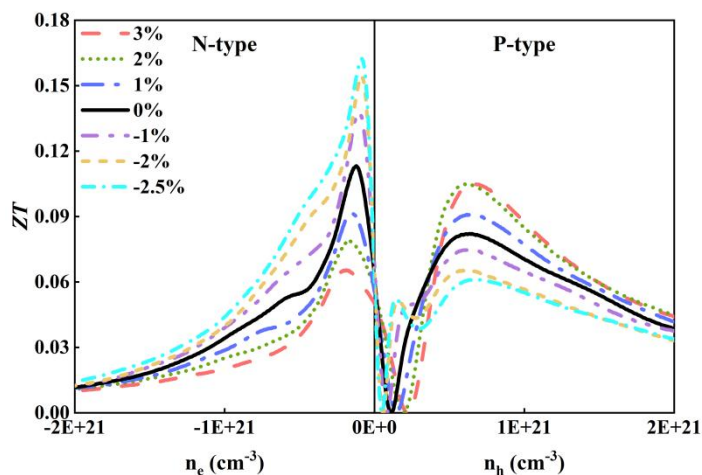


图 11 不同应变下的 Mg_3Bi_2 的 ZT 随载流子浓度的变化

Fig.11. The ZT of Mg_3Bi_2 as a function of carrier concentration under strain.

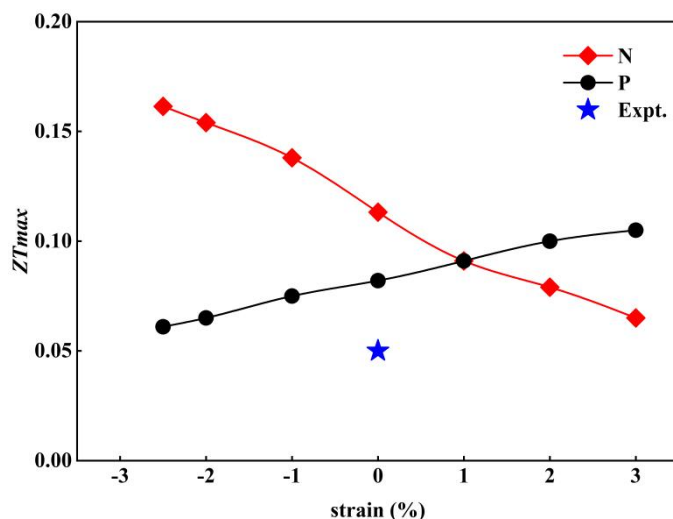


图 12 Mg_3Bi_2 的 ZT_{max} 随应变的变化。蓝色五角星数据是 P 型 Mg_3Bi_2 的实验数据^[10]。

Fig.12. Variation of ZT_{max} of Mg_3Bi_2 with strain. Blue star is experimental data^[10] for p-type Mg_3Bi_2 .

4 结论

本文通过第一性原理计算对室温下宽应变范围内 Mg_3Bi_2 的晶体结构、晶格热导率及热电性能进行了系统研究，揭示了应变调控对 N 型和 P 型材料性能的差异化作用。弹性常数与声子色散关系曲线表明材料在宽应变范围内具有良好的力学与晶格动力学稳定性。采用温度依赖有效势方法计算的 Mg_3Bi_2 的晶格热导率，在 100 K 至 800 K 范围内随温度升高而单调下降。在 300 K 时晶格热导率为 1.2 W/m·K，与实验值高度吻合。应变调控显示，压缩应变显著提升热输运能力，而拉伸应变有利于获得更低的晶格热导率。电输运性质方面，压缩应变达到 -2% 时打开带隙，实现半金属-半导体转变，有效抑制双极扩散。结合 Mg_3Bi_2 电输运与热输运参数，压缩应变可显著优化 N 型材料，在 -2.5% 应变下功率因子最高提升 54.34%， ZT 值提升 45.48%；而拉伸应变则有利于 P 型材料，在 3% 拉伸应变下获得峰值 ZT 值 0.105，较无应变时提升约 28.05%。综上，压缩应变增强 N 型、拉伸应变增强 P 型的热电性能是该材料应变工程的有效策略。

参考文献

- [1] Matsuoka K, Okuhata M, Takashiri M 2015 *J. Alloys Compd.* **649** 721
- [2] Takayama K, Takashiri M 2017 *Vacuum* **144** 164
- [3] Grube G, Mohr L, Bornhak R 1934 *Z. Elektrochem.* **40** 143
- [4] Calderón-Cueva M, Peng W, Clarke S M, Ding J, Brugman B L, Levental G, Balodhi A, Rylko M, Delaire O, Walsh J P S, Dorfman S M, Zevalkink A 2021 *Chem. Mater.* **33** 567
- [5] Dong W, Xu W, Guo Z, Liu W, Pan Y, Kulkarni S, Li X, Glazyrin K 2024 *J. Materiomics*

10 837

- [6] Chang T R, Pletikosic I, Kong T, Bian G, Huang A, Denlinger J, Kushwaha S K, Sinkovic B, Jeng H T, Valla T 2019 *Adv. Sci.* **6** 1800897
- [7] Zhou T, Zhu X-G, Tong M, Zhang Y, Luo X-B, Xie X, Feng W, Chen Q, Tan S, Wang Z-Y, Jiang T, Tang Y, Lai X-C, Yang X 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 117303
- [8] Peng W, Petretto G, Rignanese G-M, Hautier G, Zevalkink A 2018 *Joule* **2** 1879
- [9] Ding J, Lanigan-Atkins T, Calderón-Cueva M, Banerjee A, Abernathy D L, Said A, Zevalkink A, Delaire O 2021 *Sci. Adv.* **7** eabg1449
- [10] Mao J, Zhu H, Ding Z, Liu Z, Gamage G A, Chen G, Ren Z 2019 *Science* **365** 495
- [11] Liu Z, Ma G, Huang S, Yuan Y, Lan R 2025 *Physica B: Condens. Matter* **699** 416828
- [12] Chen Y, Ma Z, Zhao N, Li Y, Yao X, Dou X 2025 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27** 12919
- [13] Lee J, Monserrat B, Seymour I D, Liu Z, Dutton S E, Grey C P 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 16983
- [14] Yang J, Wang Z, Zhao H, Luo X, Han W, Wang H, Meng L, She X, Quan A, Peng Y, Cai G, Liu Y, Tang Y, Feng B 2023 *Micromachines* **14** 1844
- [15] Li A, Wang Y, Li Y, Yang X, Nan P, Liu K, Ge B, Fu C, Zhu T 2024 *Nat. Commun.* **15** 5108
- [16] Pan Y, Yao M, Hong X, Zhu Y, Fan F, Imasato K, He Y, Hess C, Fink J, Yang J, Büchner B, Fu C, Snyder G J, Felser C 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1717
- [17] Imasato K, Kang S D, Snyder G J 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 965
- [18] Imasato K, Kang S D, Ohno S, Snyder G J 2018 *Mater. Horiz.* **5** 59
- [19] Zhao P, Xue W, Zhang Y, Zhi S, Ma X, Qiu J, Zhang T, Ye S, Mu H, Cheng J, Wang X, Hou S, Zhao L, Xie G, Cao F, Liu X, Mao J, Fu Y, Wang Y, Zhang Q 2024 *Nature* **631** 777
- [20] Peng Q, Ma X, Yang X, Yuan X, Chen X-J 2024 *Nanomaterials* **14** 84
- [21] Zhou D, Liu J, Xu S, Peng P 2010 *Physica B: Condens. Matter* **405** 2863
- [22] Hu M, Yang J, Wang Y, Xia J, Gan Q, Yang S, Xu J, Liu S, Yin W, Jia B 2025 *Nat. Commun.* **16** 128
- [23] Xu B, Tian Y J 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 206201 (in Chinese) [徐波, 田永君 2024 物理学报 **73** 206201]
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865

- [25] Hellman O, Abrikosov I A 2013 *Phys. Rev. B* **88** 144301
- [26] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [27] Franz R, Wiedemann G 1853 *Ann. Phys.* **165** 497
- [28] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [29] Hung N T 2023 *Appl. Phys. Lett.* **123** 252109
- [30] Brazhkin V, Dmitriev D, Voloshin R 1994 *Phys. Lett. A* **193** 102
- [31] Zhao J, Winey J M, Gupta Y M 2007 *Phys. Rev. B* **75** 094105
- [32] Wang V, Xu N, Liu J-C, Tang G, Geng W-T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [33] Peng Q, Zhao S, Yuan X, Chen X-J 2022 *Materials* **15** 7161
- [34] Mouhat F, Coudert F-X 2014 *Phys. Rev. B* **90** 224104
- [35] Liu Z, Gao W, Oshima H, Nagase K, Lee C-H, Mori T 2022 *Nat. Commun.* **13** 1120
- [36] Hellman O, Abrikosov I A, Simak S I 2011 *Phys. Rev. B* **84** 180301
- [37] Broido D A, Malorny M, Birner G, Mingo N, Stewart D A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 231922

录用稿件，非最终出版稿

First principles calculations of strain engineering regulation of Mg_3Bi_2 thermoelectric properties*

YANG Zaiping¹⁾, SUN Linhui¹⁾, Wang Yan¹⁾, HU Cuie¹⁾[†], ZENG Zhaoyi¹⁾[†], CHEN Jun²⁾

1) (College of Physics and Optoelectronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331,

China)

2) (Laboratory of Computational Physics, Institute of Applied Physics and Computational Mathematics, Beijing, 100088, China)

Abstract

Mg_3Bi_2 -based thermoelectric materials have attracted extensive attention due to their low-cost elemental composition and intrinsically low lattice thermal conductivity. Improving their thermoelectric performance remains a key challenge in current research. In this work, first-principles density functional theory (DFT) calculations combined with the Boltzmann transport equation (BTE) within the relaxation time approximation (RTA) are employed to systematically investigate the strain-dependent structural, phonon, electronic, and thermoelectric properties of Mg_3Bi_2 at 300 K over a wide strain range from -2.5% to +3.0%. For the electronic transport calculations, the constant relaxation time approximation (CRTA) is adopted, with the carrier relaxation time τ determined using deformation potential theory (DPT) to avoid the arbitrariness associated with empirical choices of the relaxation time. The mechanical and dynamical stability of Mg_3Bi_2 throughout the investigated

* Project supported by Fund of the National Key Laboratory of Computational Physics (Grant No. SYSM-2006-WDZC-05), the Doctoral Foundation of Chongqing Normal University (Grant No. 25XLB023) and Chongqing Municipal University-Level Scientific Research Innovation Project (Grant No. YKC26056).

[†] Corresponding author. E-mail: cuiehu@126.com; zhaoyizeng@126.com

The first author. E-mail: 2996623690@qq.com

strain range is confirmed by the calculated elastic constants and phonon dispersion spectra. At 300 K, the lattice thermal conductivity exhibits a pronounced asymmetric response to strain, increasing progressively from tensile to compressive strain. Compressive strain simultaneously enhances phonon group velocities and suppresses phonon scattering, resulting in a synergistic enhancement of lattice heat transport. In contrast, tensile strain produces the opposite effects and is therefore favorable for reducing the lattice thermal conductivity. Meanwhile, strain significantly modifies the electronic transport properties through changes in the electronic band structure. For n-type Mg_3Bi_2 , a compressive strain of -2.5% is found to enhance the power factor by up to 54.34%, leading to a 45.48% increase in the maximum ZT compared with the unstrained state. In contrast, a tensile strain of +3.0% results in a 28.05% enhancement in the maximum ZT for p-type Mg_3Bi_2 . These results reveal a clear strain-selective thermoelectric optimization strategy, in which compressive strain is favorable for n-type Mg_3Bi_2 , whereas tensile strain preferentially benefits p-type Mg_3Bi_2 .

Keywords: Mg_3Bi_2 , Lattice dynamics, Lattice thermal conductivity, thermoelectric properties

PACS: 63.20.-e; 66.70.-f; 72.15.Jf

