

二维共价键子结构Zintl相热电材料研究及进展

袁珉慧 乐文凯 谈小建 帅晶

Research progress of two-dimensional covalent bond substructure Zintl phase thermoelectric materials

Yuan Min-Hui Le Wen-Kai Tan Xiao-Jian Shuai Jing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207304 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211010

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211010>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

$\text{Cu}_{1.8x}\text{Sb}_x\text{S}$ 热电材料的相结构与电热输运性能

Phase structure and thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8x}\text{Sb}_x\text{S}$ thermoelectric material

物理学报. 2021, 70(12): 128401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201852>

氧化铟/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{poly}(3,4\text{-ethylenedioxythiophene})$ composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

Mn-In-Cu共掺杂优化SnTe基材料的热电性能

Mn-In-Cu co-doping to optimize thermoelectric properties of SnTe-based materials

物理学报. 2021, 70(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202020>

二维材料/铁电异质结构的研究进展

Research progress and device applications of multifunctional materials based on two-dimensional film/ferroelectrics heterostructures

物理学报. 2020, 69(1): 017301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191486>

二维材料中的氢隧穿研究进展

Research progress of hydrogen tunneling in two-dimensional materials

物理学报. 2017, 66(5): 056601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.056601>

二维材料 XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$)热电性能的第一性原理计算

Thermoelectric transport properties of two-dimensional materials XTe_2 ($X = \text{Pd}, \text{Pt}$) via first-principles calculations

物理学报. 2021, 70(11): 116301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201939>

专题: 热电材料及应用物理

二维共价键子结构 Zintl 相热电材料研究及进展*

袁珉慧¹⁾ 乐文凯¹⁾ 谈小建^{2)†} 帅晶^{1)‡}

1) (中山大学材料学院, 深圳 518107)

2) (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

(2021 年 5 月 28 日收到; 2021 年 6 月 19 日收到修改稿)

热电材料可以实现热能和电能间的直接相互转换, 在半导体制冷和热能回收方面有着重要应用. Zintl 相热电材料由电负性差异较大的阴阳离子组成, 其输运特征符合“声子玻璃, 电子晶体”的概念, 因此受到了广泛的研究, 特别是具有二维共价键子结构 Zintl 相热电材料凭借优异的电性能更是被寄予厚望. 本文综述了具有二维共价键子结构的典型 Zintl 相热电材料, 梳理了研究最广泛且性能突出的 CaAl_2Si_2 结构 1-2-2 型、原胞内原子较多本征低热导率的 $9-4+x-9$ 型、具有天然空位而本征热导率极低的 2-1-2 型、以及电性能相对较好的 ZrBeSi 结构 1-1-1 型 Zintl 相的研究进展; 其中还特别总结了性能优异的 Mg_3Sb_2 基 n 型 Zintl 材料的研究发展. 本文概括总结了每种体系近年来的研究进展及性能调控方法, 讨论了进一步优化其热电性能的可能策略, 并对其未来发展进行了展望.

关键词: 热电材料, Zintl 相, 二维共价键子结构

PACS: 73.50.Lw, 84.60.Rb, 84.60.Bk

DOI: 10.7498/aps.70.20211010

1 引言

电力是当今社会发展最不可或缺的元素之一. 目前电力的主要来源仍然是化石能源, 而化石能源的消耗伴随着严重的环境污染和能量利用低的问题, 因此寻找替代性的可再生清洁能源保障社会可持续发展已成为当今世界的重要主题. 热电材料基于 Seebeck 效应和 Peltier 效应能够实现热能和电能的直接相互转换, 热电设备既可以收集废热发电也可以通电制冷, 具有无噪声、无污染、无活动部件、无需长期维护等突出优点, 受到了广泛的关注^[1-3]. 热电材料为新时期能源的高效利用提供了一条新的可持续路线, 加强热电材料的基础研究与应用, 对我国经济发展中推进能源绿色转型, 实现

“碳达峰, 碳中和”的目标有着重要意义.

热电材料理论上可应用范围非常广泛, 但目前市场应用仍然较少, 主要原因就是目前热电材料低的热电转换效率^[4]. 转换效率由热电材料的无量纲因数热电优值 (ZT 值) 决定, $ZT = \frac{S^2\sigma T}{\kappa_l + \kappa_e}$, 其中 S 为泽贝克系数 (Seebeck coefficient), σ 为电导率 (electrical conductivity, S/m), T 是绝对温度 (temperature, K), κ_e (electronic thermal conductivity) 和 κ_l (lattice thermal conductivity) 分别是载流子和声子对热导率的贡献^[2,3]. 这些参数有比较复杂的内在关联, 总的来说, 为了得到优异的 ZT 值, 材料应该具有优秀的电传输性能 (定义功率因子 (power factor) $\text{PF} = S^2\sigma$ 衡量其电传输性能) 和较低的热导率^[3,4]. 热电材料科学在近 30 年来经历了高速的发展, 这其中重要的推

* 国家自然科学基金 (批准号: 52002413, 21875273)、广东省自然科学基金 (批准号: 2021A1515010612)、浙江省自然科学基金杰出青年项目 (批准号: LR21E020002) 和中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2019298) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tanxiaojian@nimte.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: shuaij3@mail.sysu.edu.cn

动因素就是 20 世纪 90 年代 Slack 提出的“电子晶体-声子玻璃”概念^[5]. 也就是说, 高性能的热电材料需要具备晶体般的优良电输运性能和玻璃般的低热导率. Zintl 相热电材料非常符合这一设计概念. Zintl 相材料最早由德国科学家 Eduard Zintl^[6]发现, 并于 1941 年被 Laves^[7]正式命名为“Zintl 相”. Zintl 相材料是一类既包含离子键特征又含有共价键结构的金属间化合物. 共价键有序的晶体框架结构有助于提高电学性能, 如高的电子迁移率, 使其具备“电子晶体”的特性; 同时结构内部结合不紧密的离子键可以散射声子降低热导率, 具有“声子玻璃”特性. Zintl 相热电材料特有的复杂结构使之具有较好的热电性能, 因此受到了越来越多的重视. 近年来的研究进展也表明 Zintl 相材料的确是极具前景的热电材料, 大量 Zintl 化合物的最大 ZT 值已突破 1.0^[8-13].

按照子结构共价键的结合方式, 可以将已发现的典型高性能 Zintl 相热电材料进行简单归类, 分别为零维 (0D)^[14-17]、一维 (1D)^[16,18-20]、二维 (2D)^[8,9,12,21-28] 和三维 (3D)^[29-31] 结构. 其中 3D 共价键结构^[29-31] 如方钴矿、笼状物等因其独特的特征已形成单独的研究领域, 在此故不赘述. 子结构共价键维度从 0D 到 2D 的变化, 通过影响载流子迁移率在材料的电输运性质增强方面发挥了重要作用, 这使得二维共价键子结构 Zintl 相材料较其他类型表现出更好的热电性能. 图 1(a) 对比了目前各类型典型 Zintl 相热电材料的 ZT 值^[8,10-12,14,18,21,24,25,28,32-35], 可以看出二维共价键子结构 Zintl 相材料具有较好的应用前景.

目前研究较多的二维共价键子结构 Zintl 相主

要包括 1-2-2 型、9-4+x-9 型、2-1-2 型以及 1-1-1 型热电材料. 在这些不同结构类型中, 1-2-2 构型在全温区都显示出优异的热电性能; 9-4+x-9 构型由于原胞中原子数较多导致晶格热导率较低, 同时其灵活的元素化学计量比为该类材料的热电性能优化提供了更多可能性; 2-1-2 构型由于本征缺陷引起极低晶格热导率和较好的 ZT 值; 而 1-1-1 构型相当于填补了 1-2-2 构型的空位, 显示出清晰的层状框架, 因此拥有良好的载流子通道, 电传输性能较好. 总的来讲, 这些典型的二维共价键子结构 Zintl 相热电材料近 20 余年都被广泛探究. 本文将分别总结这几类二维 Zintl 相热电体系的结构特征、性能优化策略和最新研究现状, 并讨论继续优化热电性能的可能思路.

2 典型二维 Zintl 相热电材料

2.1 1-2-2 型

1-2-2 型 Zintl 相热电材料在 p 型和 n 型热电性能方面同时表现出较高竞争力, 是近年来备受瞩目研究最多且热电性能最优的 Zintl 相热电材料. 下文将围绕 AB_2X_2 型和 Mg_3Sb_2 基两类典型 1-2-2 型 Zintl 相材料分别论述.

2.1.1 AB_2X_2

除少量 B 位为三价元素 (如 Ga, In) 时显示出类似笼状的三维结构^[29,30] 外, 大多数 1-2-2 型 Zintl 相材料由于共价键合特点, 都表现为二维层状结构. 如图 2(a) 所示, 它们具有明显的层状结构, 其中 A 位 (黄色球) 为碱土金属 (Ca, Ba, Sr 等) 或

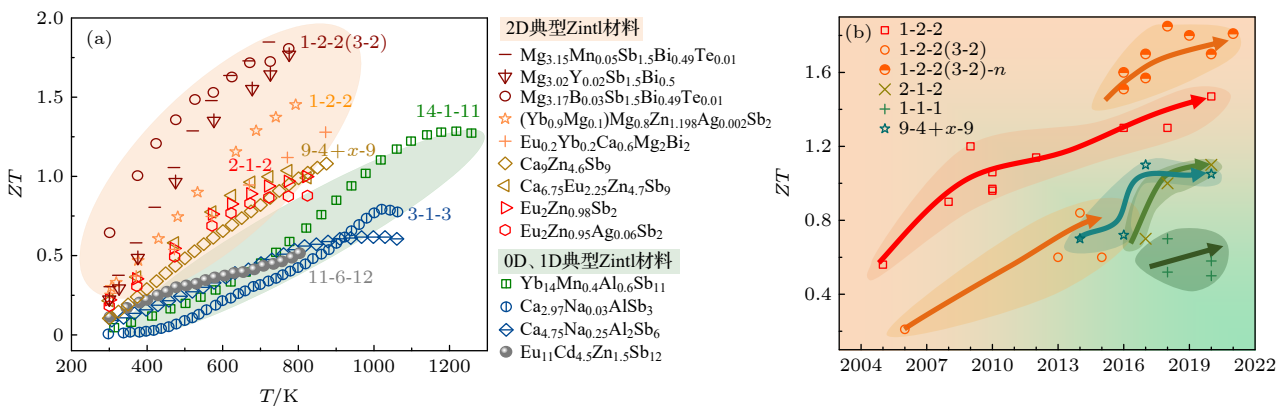


图 1 (a) 各类型结构中典型 Zintl 相 ZT 值对比图^[8,10-12,14,18,21,24,25,28,32-35]; (b) 2D 典型 Zintl 相最大 ZT 值随时间变化总结图
Fig. 1. (a) ZT values of typical Zintl phases with 2D covalent bond substructures^[8,10-12,14,18,21,24,25,28,32-35]; (b) summary diagram of the maximum ZT value of some representative 2D Zintl phase over time.

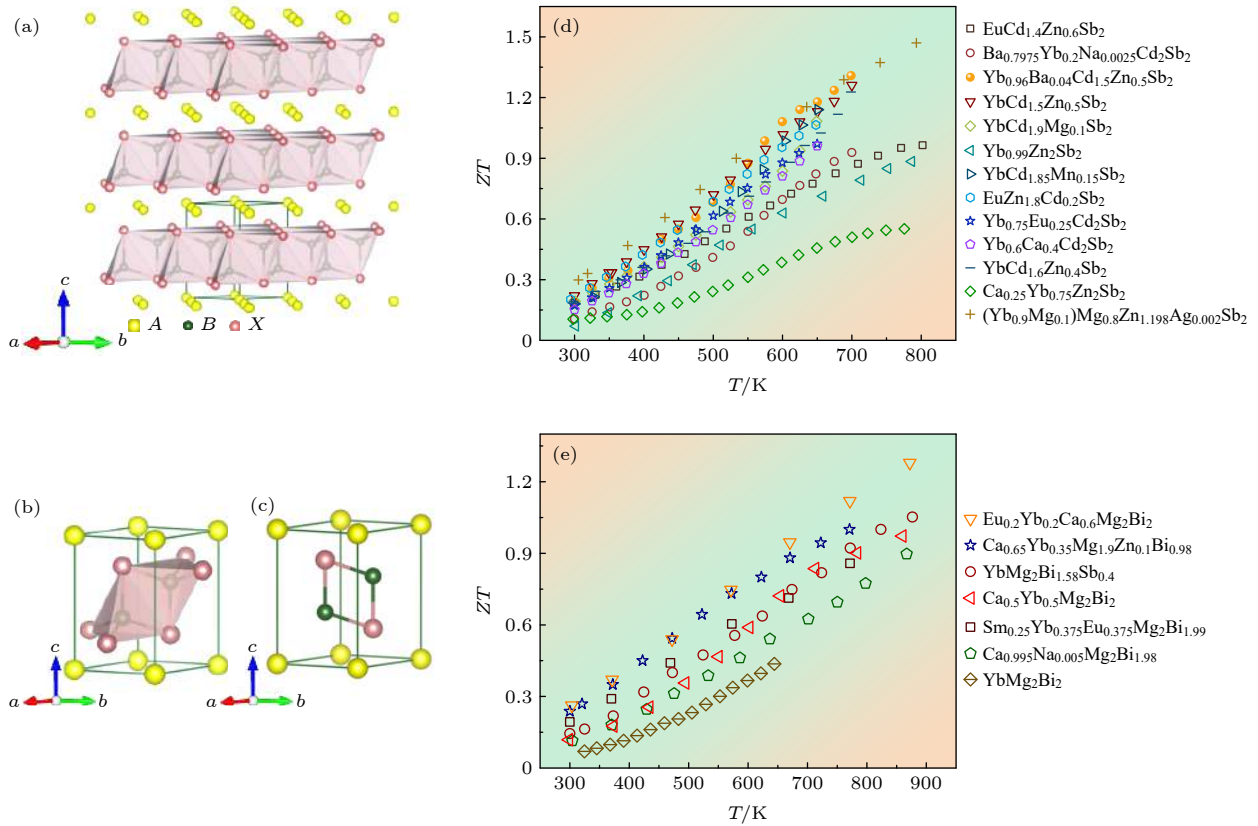


图2 AB_2X_2 型 Zintl 材料 (a) 晶体结构; (b) 单胞扩展键; (c) 单胞不扩展键晶体结构示意图; (d) Sb 基 AB_2X_2 型 Zintl 相 ZT 值对比图; (e) Bi 基 AB_2X_2 型 Zintl 相 ZT 值对比图 [8,21,34,36–45]

Fig. 2. (a) Crystal structure of AB_2X_2 -type Zintl material; (b), (c) unit cell. Temperature-dependent ZT values of (d) Sb-based AB_2X_2 -type Zintl phases; (e) Bi-based AB_2X_2 -type Zintl phases [8,21,34,36–45].

稀有金属 (Yb, Eu 等); B 位 (绿色球) 是 d_0 , d_5 或 d_{10} 的过渡金属 (Zn, Cd 等) 或主族元素 (Mg 等); X 位 (粉色球) 由 IVA/VA 族元素构成 (如 Sb, Bi 等). 除少量 B 位为三价元素 (如 Ga, In) 时显示出类似笼状的三维结构 [29,30] 外, 大多数 1-2-2 型 Zintl 相材料由于共价键合特点, 都表现为二维层状结构. AB_2X_2 型 Zintl 相结构可以分为两个部分: A^{2+} 阳离子以及共价键结合的聚阴离子团 $[B_2X_2]^{2-}$, 两者之间通过离子键结合; 特别是 $CaAl_2Si_2$ 结构 AB_2X_2 型材料中表现出清晰的阳离子 A^{2+} 层以及 $B-X$ 聚阴离子层. AB_2X_2 型 Zintl 相结构中结合较弱的阳离子有利于声子散射, 使晶格热导率降低; 而聚阴离子团中共价键的有序晶体框架使得材料具有非常好的电传输性能. 这种不同区域分别利于电子和声子输运的特性为 Zintl 相热电材料电声输运解耦合提高热电性能提供了可能.

2005 年, Gascion 等 [36] 首次通过超 1000 °C 的高温加热、保温 12–96 h 后冷却至 500 °C 和 800 °C、并保温超过两天的方法成功合成了 $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$

系列材料. 这些材料同绝大多数层状 1-2-2 型 Zintl 相一样, 都属于 $CaAl_2Si_2$ 结构热电材料, 且表现出良好的热电性能, 其中 $Ca_{0.25}Yb_{0.75}Zn_2Sb_2$ 相的 ZT 值约达 0.56. 此后十余年里, 众多研究者将目光投向 $CaAl_2Si_2$ 结构的 1-2-2 型 Zintl 相热电材料. 表 1 总结了自 2005 年以来报道的 1-2-2 型层状 Zintl 相化合物及其热电参数 [21,42,45–48]. 2016 年, Shuai 等 [49] 通过改变传统 1-2-2 型 Zintl 体系的制备工艺, 利用球磨 (ball milling, BM) 结合热压烧结的方法, 成功研制了高纯度且性能优异的 Zintl 相材料. 该方法具有控制成分准确、烧结时间短等优点. 以 $Ca_{0.25}Yb_{0.75}Zn_2Sb_2$ 热电材料为例, 采用该方法制备的相同组分样品较传统方法的 ZT 值提高了 50%, 制备时间也大大缩短. 与此同时, 大量的研究工作通过掺杂、合金化的方式获得了比原始组分 Zintl 相材料高很多的 ZT 值 [41,42,50–52]. 例如, Wang 等 [34] 将 $YbZn_2Sb_2$ 与 $YbCd_2Sb_2$ 固溶使价带顶能带简并, 有效地提高了泽贝克系数, 使 $YbCd_{1.6}Zn_{0.4}Sb_2$ 在 650 K 时的 ZT 值达到约 1.2; 并且通过掺

杂和固溶制备了 $\text{Yb}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}\text{Cd}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_2$, 进一步促进能带简并和降低热导率, 将 700 K 时 ZT 值提高至约 1.3. 而 2020 年, Zhang 等^[21] 通过固溶合金化在 YbZn_2Sb_2 的 A 位和 B 位同时引进 Mg, $(\text{Yb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{1.2}\text{Sb}_2$ 在 773 K 时的 ZT 值达 1.22, 在此基础上, Zhang 等进一步在 Zn 位掺杂少量的 Ag, 引入的点缺陷有效增加了声子散射, 最终使 ZT 值在 773 K 时约达 1.5, 这是目前已知的 p 型 1-2-2 型 Zintl 材料的新高.

值得注意的是, 传统 Zintl 相热电材料大部分以 Sb 基为主, 而中低温性能较差; 且性能相对较高的 Zintl 相材料一般都含有毒元素 Cd^[34,41,46,53], 不满足环境友好的需求. 因此, 越来越多的研究关注投向了环境友好的 Bi 基 1-2-2 型 Zintl 相热电材料^[8,44,49,54,55]. 2012 年, May 等^[39] 首次报道了通过熔融、研磨并退火的方式制备出 AMg_2Bi_2 ($A = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Yb}$) 多晶材料. 由于这类材料组成元素的熔点相差较大, 使得传统熔融法制备其单相材料

极具挑战性. 2016 年, Shuai 等^[54] 采用机械合金化 (mechanical alloying, MA) 加热压的方法制备出含有少量 Bi 杂质的 CaMg_2Bi_2 相, 其最高 ZT 值约达 0.8, 减小 Bi 含量得到 $\text{CaMg}_2\text{Bi}_{1.98}$, 这个较纯相可将最高 ZT 值增加到约 0.9. 同年, Shuai 等^[8] 依旧使用球磨加热压的方法成功地制备出无毒 $\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ 相, 其 ZT 值于 873 K 时可达约 1.3, 在当时创下了相同温度区间内 p 型 Zintl 相材料热电优值的新高. 2020 年, Saparamadu 等^[45] 首次报道了 SmMg_2Bi_2 的热电性能, 发现其具有比 AMg_2Bi_2 ($A = \text{Ca}, \text{Eu}, \text{Yb}$) 单相更低的热导率, 这为优化 1-2-2 型 Zintl 相材料热电性能提供了新的途径.

考虑到阳离子与共价框架阴离子团之间一定的电负性差异可使 Zintl 相材料具有更好的电输运性能^[56], 因此 AB_2X_2 型 Zintl 相材料中 A, B 位掺杂固溶的方法已被广泛使用, 而 X 位掺杂固溶的研究则相对较少. 2019 年 Zhang 等^[52] 在 YbZn_2Sb_2

表 1 1-2-2 型层状 Zintl 材料热电性能汇总表

Table 1. Summary of thermoelectric properties of 1-2-2 type layered Zintl materials.

时间	材料	$P/(\text{m}\Omega\cdot\text{cm})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT	T/K	ZT_{RT}
2005	$\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ^[36]	3.7	170	1.4	0.56	773	0.08
2007	BaZn_2Sb_2 ^[38]	6.1	185	1.25	0.33	673	0.05
2008	$\text{YbZn}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{Sb}_2$ ^[57]	1.5	150	1.6	0.65	726	0.05
2008	EuZn_2Sb_2 ^[58]	1.8	180	1.45	0.9	713	0.16
2009	$\text{YbCd}_{1.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Sb}_2$ ^[46]	1.66	180	1.1	1.2	650	0.2
2010	$\text{Yb}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ ^[37]	4.4	240	0.9	0.96	700	0.14
2010	$\text{Yb}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ ^[59]	4	240	1	0.97	650	0.18
2010	$\text{EuZn}_{1.8}\text{Cd}_{0.2}\text{Sb}_2$ ^[47]	2	200	1.4	1.06	650	0.18
2011	$\text{YbCd}_{1.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_2$ ^[60]	5.7	245	0.6	1.14	650	0.17
2012	YbMg_2Bi_2 ^[39]	5	180	1.8	0.44	650	0.07
2014	$\text{Yb}_{0.99}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ^[61]	1.3	160	1.7	0.85	800	0.05
2016	$\text{YbCd}_{1.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Sb}_2$ ^[40]	3.3	230	1.02	1.08	650	0.2
2016	$\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ ^[49]	2.8	187	1.08	1	873	0.1
2016	$\text{Ca}_{0.995}\text{Na}_{0.005}\text{Mg}_2\text{Bi}_{1.98}$ ^[54]	3	200	1.25	0.9	873	0.05
2016	$\text{Eu}_{0.2}\text{Yb}_{0.2}\text{Ca}_{0.6}\text{Mg}_2\text{Bi}_2$ ^[8]	3.5	215	0.92	1.3	875	0.25
2018	$\text{YbCd}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_2$ ^[34]	1.7	172	1.2	1.26	700	0.18
2018	$\text{Yb}_{0.96}\text{Ba}_{0.04}\text{Cd}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Sb}_2$ ^[34]	2	185	0.94	1.3	700	0.18
2019	$\text{Ba}_{0.7975}\text{Yb}_{0.2}\text{Na}_{0.0025}\text{Cd}_2\text{Sb}_2$ ^[41]	4.1	210	0.81	0.93	700	0.1
2019	$\text{EuCd}_{1.4}\text{Zn}_{0.6}\text{Sb}_2$ ^[42]	3.5	220	1	0.96	700	0.18
2020	$\text{Ca}_{0.65}\text{Yb}_{0.35}\text{Mg}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Bi}_{1.98}$ ^[43]	2.63	185	1.04	1	773	0.2
2020	$\text{YbMg}_2\text{Bi}_{1.58}\text{Sb}_{0.4}$ ^[44]	4.1	219	1	1.05	873	0.14
2020	$\text{Sm}_{0.25}\text{Yb}_{0.375}\text{Eu}_{0.375}\text{Mg}_2\text{Bi}_{1.99}$ ^[45]	3.7	197	0.9	0.9	773	0.18
2020	$(\text{Yb}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})\text{Mg}_{0.8}\text{Zn}_{1.198}\text{Ag}_{0.002}\text{Sb}_2$ ^[21]	4.75	257	0.74	1.5	773	0.28

相中用 Bi 取代 Sb, 有效地调节了载流子浓度以及态密度有效质量, 将功率因子提高了 27%, 该掺杂方案还增强了声子散射降低了晶格热导率, 共同优化了 ZT 值. Wang 等^[44] 尝试通过用 Sb 部分取代 $\text{YbMg}_2\text{Bi}_{1.98}$ 的 Bi 位, 通过引入重力及压力场波动的方式来提高其热电性能; 尽管功率因子和热导率随 Sb 含量增加同时减小, 但后者减小幅度更大, 因此最终 ZT 值仍有较大提高, $\text{YbMg}_2\text{Bi}_{0.58}\text{Sb}_{0.4}$ 最高 ZT 值约达 1.05(873 K)^[44], 较原始 $\text{YbMg}_2\text{Bi}_{1.98}$ 提高约 38%. 这些工作表明 X 位掺杂也是非常有效的 AB_2X_2 型 Zintl 相材料性能优化方法, 相信 A, B, X 位协同调控是 1-2-2 型 Zintl 相进一步优化趋势. 表 1 总结了 1-2-2 型 Zintl 材料 ZT 值及主要参数 (其中 ZT_{RT} 为室温下 ZT 值), 可以清晰地看到该类材料的发展进程.

除了各原子位固溶掺杂之外, 制备方法对 AB_2X_2 型 Zintl 相材料的性能提升也至关重要. 目前广泛使用的机械合金化、放电等离子烧结 (spark plasma sintering, SPS) 等粉末冶金方法可有效地减小晶粒, 较大程度地增强声子散射而较少地散射载流子, 在保持较高电学性能的同时降低热导率, 因此获得了相比传统制备方法明显提升的 ZT 值. 尽管如此, 相对于以 Te 掺杂 Mg_3Sb_2 为代表的高性能 n 型 Zintl 相材料 (下文介绍), p 型 1-2-2 型 Zintl 相热电材料的研究进展较缓, 从热电器件应用的角度来看, 更希望选用同类材料性能接近的 p 型和 n 型相搭配, 所以继续开展高性能 p 型 1-2-2 型 Zintl 相热电材料研究虽然颇具挑战, 但意义重大.

2.1.2 Mg_3Sb_2 基

与三元相 AB_2X_2 型 (CaAl_2Si_2 结构) Zintl 相不同, 二元相的同结构 Mg_3Sb_2 基 Zintl 材料 A 位和 B 位都是由 Mg 元素构成, 如图 3(a)–(c) 所示. 因此, 其整体结构由 Mg_1^{2+} 阳离子层以及 $[\text{Mg}_2\text{Sb}]_2^{2-}$ 聚阴离子共价层组成. 有趣的是, 2019 年 Zhang 等^[62] 通过密度泛函理论对 Mg_3Sb_2 结构成键进行分析, 发现其成键在 a, b, c 方向上表现出各向同性, 这不符合二维层状材料的成键特性, 因此 Zhang 等^[62] 认为 Mg_3Sb_2 相为 3D 结构, 其原子间由大部分离子键及少量共价键连接^[62] (如图 3(d) 右图所示). Mg_3Sb_2 相的真实成键结构及其对运输性能的作用机理还有待进一步探究. 鉴于 Mg_3Sb_2 基材料

目前已报道的绝大部分工作都建立在其与 AB_2X_2 型同结构的基础上, 本文仍将其作为具有二维共价键子结构的 Zintl 相成员论述.

p 型 Mg_3Sb_2 尽管具有低的热导率以及高的泽贝克系数, 但其高的电阻率使得 ZT 值仍然较低 (~ 0.3)^[63]. 2014 年 Bhardwaj 等^[64] 通过合金化调节了电导率, 将 p 型 Zintl 材料 $\text{Mg}_3\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{1.8}$ 的 ZT 值提高至约 0.84. 事实上, 由于带负电的 Mg 空位 (V_{Mg}) 被钉扎在费米能级附近的价带处^[65], $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 合金一度被认为是绝对的 p 型半导体^[66]. 直到 2016 年, Tamaki 等^[67] 首次合成了 n 型 $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 半导体并在 773 K 下获得了最大 ZT 值约 1.5. 他们指出额外的 Mg 是实现 n 型特性的主要原因, 而 Te 的添加则进一步提高了电子载流子浓度. 在此同期, Zhang 等^[53] 添加 Te 但没有额外增加 Mg, 制备的 $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.48}\text{Te}_{0.04}$ 样品也具有相似的良好 n 型性能. 一时间国际热电领域对于 n 型 Mg_3Sb_2 体系的机理没有达成共识. 2017 年, 休斯敦大学的 Shuai 等^[9] 通过精确研究材料的组成成分并控制其制备合成工艺, 阐明了 n 型 Mg_3Sb_2 体系的来源问题, 认为 Mg 的空位缺陷是实现 n 型 Mg_3Sb_2 体系的关键因素, 而过量 Mg 并不是必要条件. 近期 Kanno 等^[68] 提出 Mg_3Sb_2 本质上是一种严重无序的具有弗伦克尔缺陷、阳离子空位和间隙的电中性缺陷络合物, 而电中性导致 Mg_3Sb_2 具有与其他 Zintl 相材料不同的 n 型特征, 无序性则增强了声子散射. 总的来讲, Mg_3Sb_2 基 Zintl 相材料的理论探索仍在继续, 这对于揭开其高热电性能的内在原因以及进一步优化其性能有着至关重要的作用.

尽管 n 型 Mg_3Sb_2 中温区热电性能较为优异, 但其室温附近性能较低. 前期报道主要围绕改变低温区载流子散射机制来优化其热电性能. 美国休斯顿大学 Ren 课题组^[9,11,69] 以及哈工大 Sui 课题组^[10] 在 $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 基础上, 分别将 Co, Nb, Y, Mn 等掺杂在 Mg 位置上, 使得低温部分载流子散射机制由离化杂质散射逐渐转变为声子-声子散射, 从而获得了更高的功率因子和 ZT 值, 比如 $\text{Mg}_{3.15}\text{Mn}_{0.05}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 室温下 ZT 值由 $\text{Mg}_{3.2}\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.49}\text{Te}_{0.01}$ 的 0.2 提升至 0.42, 且最高 ZT 值在 723 K 下达到约 1.85^[10]. 2020 年, Imasato 等^[70] 制备出单晶 n 型 Mg_3Sb_2 没有发现离化杂质散射, 指出晶粒尺寸与 n 型 Mg_3Sb_2 基材料载流子

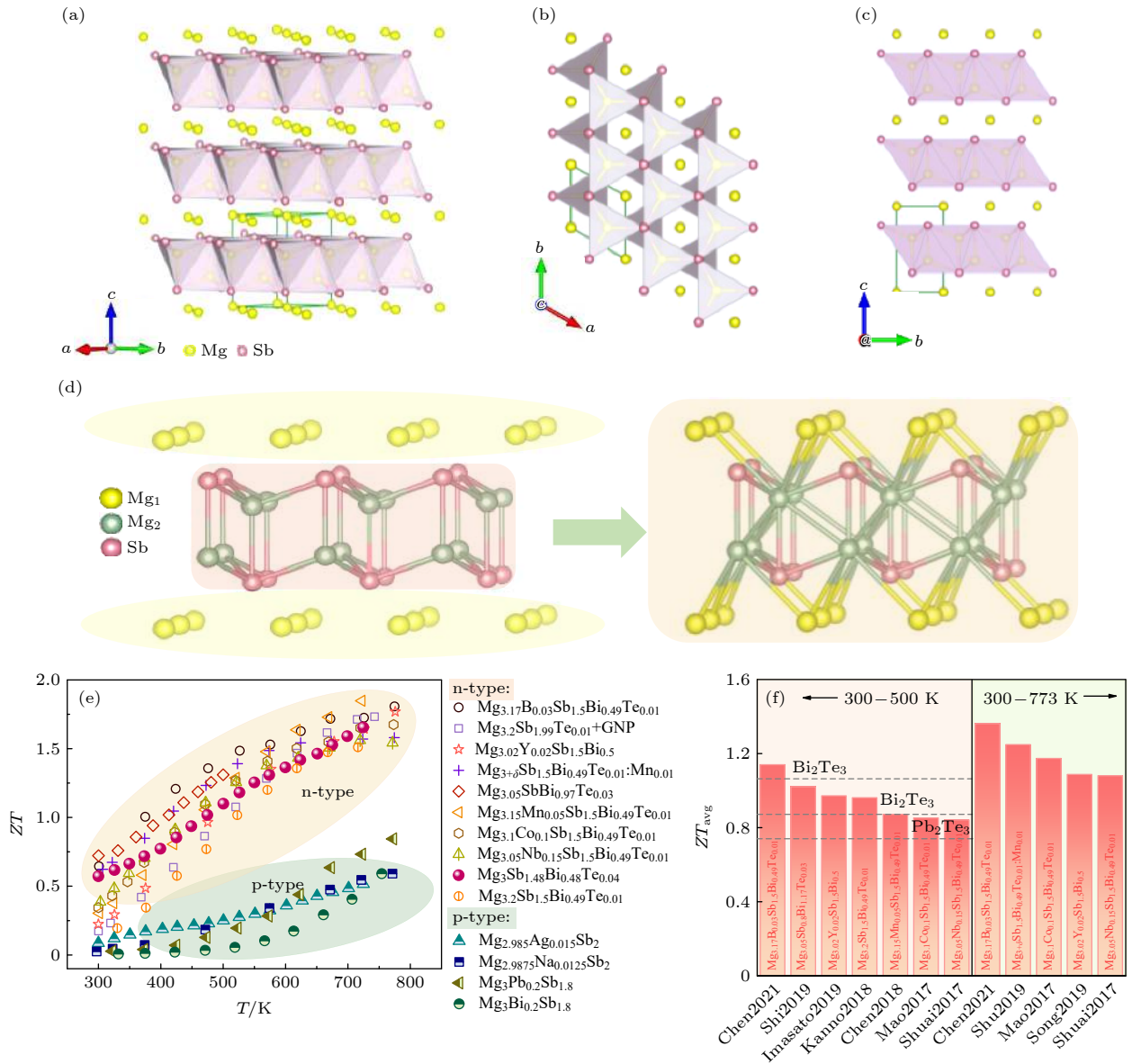


图3 Mg_3Sb_2 Zintl 材料 (a) 晶体结构; (b) c 轴方向晶体结构; (c) a 轴方向晶体结构示意图; (d) Mg_3Sb_2 结构由传统认为的层状结构到三维结构示意图; (e) 近年 Mg_3Sb_2 基 Zintl 相主要工作 ZT 值随温度变化图^[9,10,22,23,48,66,69,76–78]; (f) 突出 Mg_3Sb_2 相 300—500 K 及 300—773 K 温区下平均 ZT 值对比图^[9–12,69,73,75,78–82]

Fig. 3. (a) Crystal structure of Mg_3Sb_2 ; (b) crystal structure along the c axis; (c) crystal structure along the a axis; (d) Mg_3Sb_2 structure with traditional layered covalent bonds compared to the 3D covalent bonds; (e) temperature-dependent ZT values of Mg_3Sb_2 -based Zintl phases^[9,10,22,23,48,66,69,76–78]; (f) average ZT values of Mg_3Sb_2 -based Zintl phases at 300–500 K and 300–773 K^[9–12,69,73,75,78–82].

散射机制有着重要关联. 因此, 调节 Mg_3Sb_2 基多晶的晶粒尺寸减弱晶界散射, 也可使载流子散射机制向声子-声子散射转移^[71–75]. 如图 3(f) 所示, Chen 等^[12] 通过提高烧结温度增大晶粒尺寸同时控制 Mg 含量使得最优化 ZT 值从室温的 0.61 延续到 773 K 下的 1.81, 在 300—773 K 温区内平均 ZT 值可达到 1.4, 近室温区性能足以媲美传统 Bi_2Te_3 热电材料.

此外, 美国西北大学 Lin 等^[23] 从能量过滤的

手段入手, 试图优化功率因数来提高热电性能. 他们采用多层石墨烯纳米板 (GNP) 与 n 型 Mg_3Sb_2 复合, 引入的 GNP 界面相对于基体材料温度较低, 在 Te 掺杂的 Mg_3Sb_2 中增加了晶界处界面热阻, 异质界面势垒过滤掉低能量载流子, 既提高了载流子的整体迁移率, 也增强了整体泽贝克系数^[23]. 这种方式使得功率因子在不严重损害电导率的情况下实现增长, 同时新增的界面热阻和晶粒纳米化也导致晶格热导率的降低, 最终在无 Mg_3Bi_2 固溶的

表 2 Mg₃Sb₂ 基 Zintl 材料热电性能汇总表
Table 2. Summary of thermoelectric properties of Mg₃Sb₂-based layered Zintl materials.

时间	材料	$\rho/(\text{m}\Omega\cdot\text{cm})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT	T/K	ZT_{RT}
2006	Mg ₃ Sb ₂ ^[83]	29	288	1.2	0.21	875	0.001
2013	Mg ₃ Bi _{0.2} Sb _{1.8} ^[76]	40	400	0.58	0.6	750	0.01
2014	Mg ₃ Pb _{0.2} Sb _{1.8} ^[48]	28.6	280	0.28	0.84	773	0.03
2015	Mg _{2.9875} Na _{0.0125} Sb ₂ ^[66]	5.4	200	0.95	0.6	773	0.03
2017	Mg _{2.985} Ag _{0.015} Sb ₂ ^[22]	9	205	0.65	0.51	725	0.08
2016	Mg _{3.2} Sb _{1.5} Bi _{0.49} Te _{0.01} ^[67]	5	-286	0.79	1.51	716	0.2
2016	Mg ₃ Sb _{1.48} Bi _{0.48} Te _{0.04} ^[53]	10	-205	0.73	1.6	750	0.6
2017	Mg _{3.05} Nb _{0.15} Sb _{1.5} Bi _{0.49} Te _{0.01} ^[9]	4.35	-277	0.84	1.57	700	0.31
2017	Mg _{3.1} Co _{0.1} Sb _{1.5} Bi _{0.49} Te _{0.01} ^[69]	5.1	-295	0.78	1.7	773	0.4
2018	Mg _{3.15} Mn _{0.05} Sb _{1.5} Bi _{0.49} Te _{0.01} ^[10]	4.5	-302	0.79	1.85	723	0.42
2019	Mg _{3+x} Sb _{1.5} Bi _{0.49} Te _{0.01} :Mn _{0.01} ^[78]	4.5	-290	0.9	1.6	773	0.65
2019	Mg _{3.05} SbBi _{0.97} Te _{0.03} ^[74]	1.7	-202	0.92	1.31	500	0.71
2019	Mg _{3.02} Y _{0.02} Sb _{1.5} Bi _{0.5} ^[11]	4.2	-270	0.76	1.8	773	0.2
2020	Mg _{3.2} Sb _{1.99} Te _{0.01} +GNP ^[23]	6.4	-320	0.74	1.7	750	0.18
2021	Mg _{3.17} B _{0.03} Sb _{1.5} Bi _{0.49} Te _{0.01} ^[12]	5.4	-296	0.69	1.81	773	0.62

情况下将最高 ZT 值提升至 1.7^[23]. 总的来说, 如表 2 汇总的近年 Mg₃Sb₂ 基 Zintl 材料主要工作的热电性能所示, n 型 Mg₃Sb₂ 基材料近年来发展迅速, 这种环境友好且价格低廉的高效热电材料有望在多种应用场景下替代传统的 Bi₂Te₃ 和 PbTe 材料, 同时 n 型的快速发展也为继续提高 p 型材料的性能提供了更多的指导方向.

2.2 9-4+x-9 型

20 世纪 70 年代, 9-4-9 型 Ca₉Mn₄Bi₉ 相 Zintl 材料就被成功合成^[84]. 2001 年, Kim 等^[85] 报道了同结构的 Yb₉Mn₄Bi₉ 化合物. 2004 年, Bodev 等^[86] 进一步讨论了 Ca₉Zn_{4+x}Sb₉ 以及 Yb₉Zn_{4+x}Sb₉ ($0.2 < x < 0.5$) 化合物的化学计量问题. 这些研究探讨引发了学界对 9-4-9 型 Zintl 材料本质属性的思考. 这种结构可采用通用公式 A₉M₄Pn₉ 概括, 其中 A 为碱土金属 (Ca, Sr) 或稀土金属 (Eu, Yb), M 为过渡金属, Pn 为 V 族元素. 如图 4(a) 和图 4(b) 中 Ca₉Zn₄Sb₉ 为例, A 位 Ca 由黄球表示, M 位 Zn 由粉球表示, Pn 位 Sb 由绿球表示. 这一 Zintl 相结构之前被认为由 [M₄Pn₉]¹⁹⁻ 和 9M²⁺ 构成^[86], 可以看出这其中存在电荷不守恒的问题. 因此, 这类材料被重新定义为 9-4+x-9 型 Zintl 相, 其结构包括共角 M₄On₉ 形成的无限延伸的“绶带”和部分过渡金属占位^[86], 这些过渡金属占位又将一维的 M₄P₉

绶带连接成二维的层状结构.

2014 年, Bux 等^[87] 对该构型 Yb₉Mn_{4.2}Sb₉ 材料的热电性能进行了探究, 这也是首次报道的 9-4+x-9 型 Zintl 相材料热电性能. 研究发现, Yb₉Mn_{4.2}Sb₉ 化合物具有室温下仅为 0.67 W·m⁻¹·K⁻¹ 的低热导率和良好的电输运性能, 960 K 时 ZT 值可达 0.7^[87]. 一年之后, Kazem 等^[88] 报道了 Eu₉Cd_{4+x}Sb₉, 并进一步用 Cu, Ag 以及 Au 掺杂取代 Cd, 层间位置无序性的增加使声子散射增加, 实现了 750 K 下进一步降低的晶格热导率到 0.4 W·m⁻¹·K⁻¹, 然而基本持平的电导和降低的泽贝克系数导致 Eu₉Cd_{3.75}Ag_{1.42}Sb₉ 最大 ZT 值仅为 0.32. 2016 年, Wu 等^[89] 通过熔炼加 SPS 工艺制备了 Ca₉Zn_{4.5}Sb₉ 材料并报道了其最高 ZT 值为 0.37 (823 K); 他们进一步研究发现在 Zn 位用 Cu 掺杂可以在维持泽贝克系数的情况下有效地减少电阻率, 将 Ca₉Zn_{4.35}Cu_{0.15}Sb₉ 的最高 ZT 值提高至 0.72. 与 Wu 等研究方向不同的是, Ohno 等^[27] 采用球磨加热压并退火的方法制备了 Ca₉Zn_{4.5+x}Sb₉ 样品, 通过简单调控 Zn 含量 (Ca₉Zn_{4+x}Sb₉), 在 875 K 时实现了高达 1.1 的 ZT 值. 2019 年, Chen 等^[28] 也对 Ca₉Zn_{4.5+x}Sb₉ 进行研究, 在 Ca 位进行 Eu 掺杂, 优化后的 Ca_{6.75}Eu_{2.25}Zn_{4.7}Sb₉ 相在 773 K 时 ZT 值达到 1.05, 更为重要的是其全温区内平均 ZT 值达到约 0.73, 较之前的 Ca₉Zn_{4.5+x}Sb₉ 基材料有了较大提升.

表 3 总结了目前为止 9-4+x-9 型 Zintl 材料的主要研究成果. 整体来看, 9-4+x-9 型 Zintl 相材料

原胞内原子数较多, 使其表现出本征低热导率的突出特点. 此外, 这类材料中原子大小、元素类型很

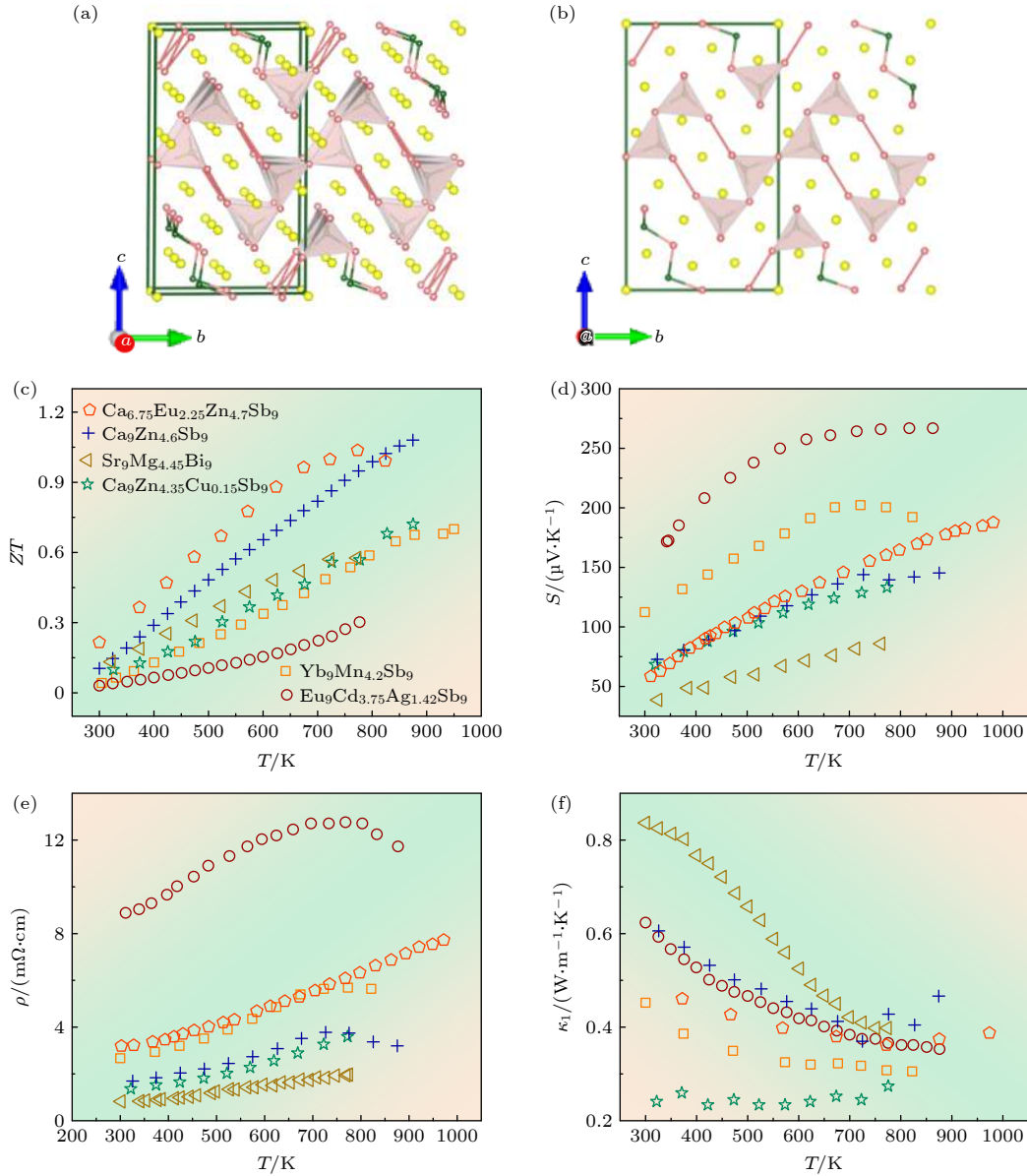


图 4 $\text{Ca}_9\text{Zn}_4\text{Sb}_9$ 相 (a) 晶体结构图; (b) a 轴晶体结构图; 9-4+x-9 型 Zintl 相近年来典型结构 (c) ZT 值随温度变化图; (d) 泽贝克系数随温度变化图; (e) 电阻率随温度变化图; (f) 热导率及晶格热导率随温度变化图 [27,28,87-90]

Fig. 4. (a) Crystal structure of $\text{Ca}_9\text{Zn}_4\text{Sb}_9$; (b) crystal structure of $\text{Ca}_9\text{Zn}_4\text{Sb}_9$ along a axis. Temperature-dependent (c) ZT values; (d) Seebeck coefficient; (e) electrical resistivity; (f) thermal conductivity of 9-4+x-9 type Zintl phases [27,28,87-90].

表 3 9-4+x-9 型层状 Zintl 材料热电性能汇总表

Table 3. Summary of thermoelectric properties of 9-4+x-9 type layered Zintl materials.

时间	材料	$\rho/(\text{m}\Omega\cdot\text{cm})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT	T/K	ZT_{RT}
2014	$\text{Yb}_9\text{Mn}_{4.2}\text{Sb}_9$ ^[87]	7.9	185	0.58	0.7	950	0.035
2015	$\text{Eu}_9\text{Cd}_{3.75}\text{Ag}_{1.42}\text{Sb}_9$ ^[91]	2.0	85	1.0	0.32	750	0.03
2016	$\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.35}\text{Cu}_{0.15}\text{Sb}_9$ ^[89]	3.0	140	0.8	0.72	873	0.1
2017	$\text{Ca}_9\text{Zn}_{4.6}\text{Sb}_9$ ^[27]	11.0	270	0.48	1.1	873	0.1
2019	$\text{Ca}_{6.75}\text{Eu}_{2.25}\text{Zn}_{4.7}\text{Sb}_9$ ^[28]	5.55	200	0.53	1.05	773	0.21
2021	$\text{Sr}_9\text{Mg}_{4.45}\text{Bi}_9$ ^[90]	3.75	135	0.65	0.57	773	0.14 (323 K)

大程度影响着材料的间隙占位比例,而且化学计量比的调节空间比较大,可以相对容易地调节其电输运性能,从而实现热电性能的进一步提升.

2.3 2-1-2 型

近年来, ZrBeSi 结构的 2-1-2 型 Zintl 相热电材料以其较低的热导率和优异的 ZT 值受到越来越多的关注. 2019 年哈尔滨工业大学(深圳) Zhang 课题组^[25] 研究制备了未掺杂的 $\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.98}\text{Sb}_2$ 在 823 K 下 ZT 值达到 1. 如图 5(a) 和图 5(b) 所示, 2-1-2 型 Zintl 材料可以看作是于 1-2-2 型 Zintl 材料的聚阴离子层中插入一层阳离子, 为保持电荷守恒所以阳离子含量为 50%, 从而得到 2-1-2 型结构^[25]. 以 Eu_2ZnSb_2 为例, 图 5(d)–(f) 中黄球代表 Eu 原子, 绿球代表 Zn 原子, 粉球代表 Sb 原子. 由于阳离子层的插入, 共价键子结构相较于 1-2-2 型中的层状结构一层变为两层, 其电传输性能得到了进一步提升. 对比 EuZn_2Sb_2 和 Eu_2ZnSb_2 , Eu 阳离子层的插入使 $\text{Eu}^{2+}\text{-}[\text{Zn}_2\text{Sb}_2]^{2-}$ 聚阴离子层状结构变为 $\text{Eu}^{2+}\text{-}[\text{V}_{\text{Zn}}\text{Sb}]^{-5}\text{-Eu}^{2+}\text{-}[\text{ZnSb}]^{-1}$ 层状结构, 载流子电输运能力有效提高; 同时 Zn 空位在增加空穴浓度之外, 作为新的声子散射中心增加了声子散射, 从而使晶格热导率大幅下降^[25]. 如图 5(j) 所示, 2-1-2 型 Zintl 相晶格热导率较低, 可与原胞较为复杂的 9-4+ x -9 型 Zintl 相媲美.

2007 年, 美国特拉华大学 Xia 等^[93] 首次报道 2-1-2 型二维层状 Zintl 材料. 他们研究了 Ca_2CdSb_2 和 Yb_2CdSb_2 两种材料的结构及成键特征, 指出这两种材料虽然聚阴离子层相同且阳离子半径几乎相同, 但二者堆叠方式却大有不同. 前者是由共角 CdSb_4 四面体沿长轴方向以 $AA^{-1}AA^{-1}$ 形式交替堆叠 (A 为层, A^{-1} 为其逆对称等价状态), Ca 离子填充在层间. 后者的层状结构由于 Yb 离子的分离作用由 $[\text{CdSb}_2]^{4-}$ 层以 $AAAA$ 的形式堆叠, 没有四面体层状的逆对称等价层. 此后的十年里, 研究者们对不同 2-1-2 型材料的结构类型及成键进行了探究^[94–97], 发现即使尺寸相近、结构类似, 不同元素组成的 2-1-2 型 Zintl 相结构成键特征也大有不同, 但这些前期研究尚未涉及相关电子结构和热电性能的探究.

2017 年, 美国密苏里大学 Sun 等^[98] 采用密度泛函理论计算系统分析了 2-1-2 型 Ba_2ZnX_2 ($X = \text{Sb}, \text{Bi}$) 相的热电性能. 同年美国加州大学 Cooley

等^[92] 通过机械球磨加 SPS 的方法成功制备出 Yb_2CdSb_2 材料, 使用 Eu 对层间 Yb 位进行轻微掺杂, Eu 的加入虽然对载流子迁移率影响较小, 但明显改变了泽贝克系数的变化趋势, 同时点缺陷的增多、合金化作用以及结构中对称中心的缺乏都导致了声子散射的增强, 从而降低了晶格热导率. 综合电热输运性质变化趋势, Eu 掺杂浓度达到 0.36% 时的 $\text{Yb}_{1.64}\text{Eu}_{0.36}\text{CdSb}_2$ 在 523 K 下达到最高 ZT 值约 0.7.

2018 年, 哈尔滨工业大学 Chen 等^[25] 使用高能球磨加热压的方法成功制备了 Eu_2ZnSb_2 , 通过高角环形暗场相电镜 (HAADF-STEM) 首次清晰地解析了含 50% Zn 空位六方晶系 Eu_2ZnSb_2 ($P63/mmc$) 的结构特征. X 射线衍射谱 (XRD) 显示原始的 Eu_2ZnSb_2 样品具有杂质相, 轻微减少 Zn 含量引进 Zn 空位后杂相消失; 同时材料在高温下的双极效应有所抑制, 这可能源于 Zn 空位的引进提高了载流子浓度, 同时使得电子结构中带隙也有所增加. 此外, 少量 Zn 空位的引进也使晶格热导率进一步降低. 早于 2011 年, Wilson^[94] 等即对 2-1-2 型 Zintl 材料 Eu_2ZnSb_2 的结构和特性进行了概括, Chen 等^[25] 也通过实验研究对其进行了细节补充, 但是本征 Zn 空位的存在原理及稳定性问题仍然未能明晰. 2020 年武汉科技大学 Ma 等^[99] 采用密度泛函理论计算对 Eu_2ZnSb_2 体系不同占位的能量进行探究, 发现 Zn 空位具有最低的形成能, 因此 Zn 空位的存在可以补偿价电子的流失使结构更加稳定, 这从理论的角度说明了 2-1-2 型 Zintl 材料中空位位置的合理性.

值得关注的是, Eu_2ZnSb_2 基 2-1-2 型材料 μ/κ_l 值高于此前已知的任何 Zintl 相材料^[25], 优化的 $\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.98}\text{Sb}_2$ 材料在 823 K 时 ZT 值达到约 1. 受此激励, Chen 等^[24] 从电性能提升入手, 在 Zn 位掺杂 Ag, 实现了载流子浓度和迁移率的同时提升, 最终将 $\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.95}\text{Ag}_{0.06}\text{Sb}_2$ 在 823 K 时 ZT 值提升至 1.1^[24]. 美国密歇根州立大学 Li 等^[100] 在 Eu_2ZnSb_2 基础上提出通过 Bi 在 Sb 位的合金化可以降低声速从而进一步降低热导率, 同时 Bi 的合金化使带隙减小载流子浓度增加了两个数量级, 使 μ/κ_l 又较 Eu_2ZnSb_2 有所提高, 故 $\text{Eu}_2\text{ZnSb}_{2-x}\text{Bi}_x$ 也具有较大的热电潜力.

2021 年, 哈工大(深圳)Zhang 课题组^[101] 联合美国密苏里州大学 Singh 课题组等将纳米带材料

(尤其是基于蜂窝晶格的材料) 金属与半导体的转变理论扩展到块体 Zintl 半导体中. 他们对 Eu_2ZnSb_2 提出了五种结构模型 [101], 利用透射电子显微镜 (TEM) 成像表征发现阳离子是可移动的, 它们具

有阳离子有序的 Zintl 相拓扑电子结构, 具有可调和可切换的拓扑行为 [101], 而且它们的顺序可以通过温度、微量合金化等方式调节. 这些研究为 2-1-2 型 Zintl 相热电材料性能优化带来了新的思路.

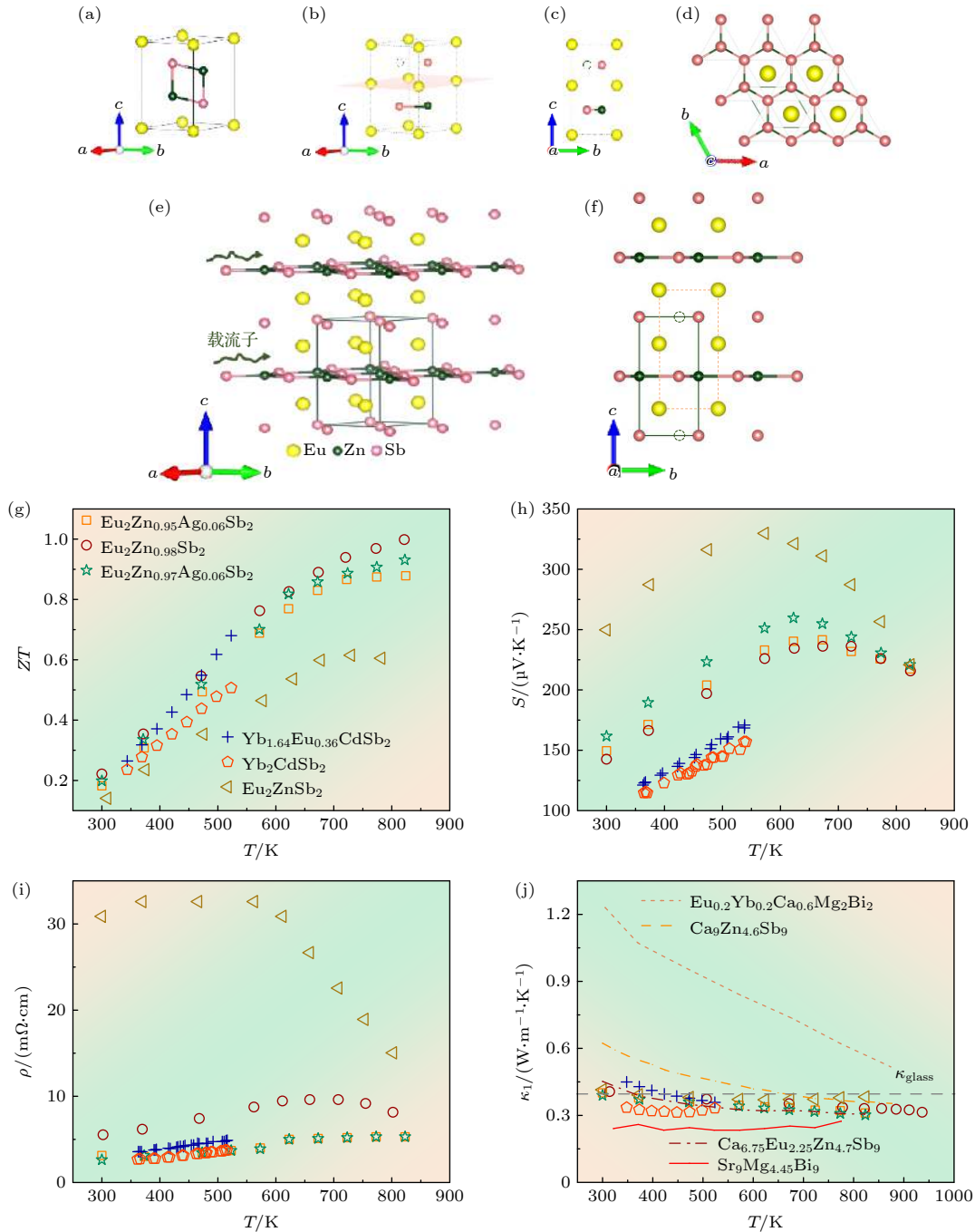


图 5 (a) Eu_2ZnSb_2 单胞晶体结构图; (b) Eu_2ZnSb_2 相与 EuZn_2Sb_2 相结构对比图 [25]; (c) Eu_2ZnSb_2 相 a 轴方向晶体结构图; (d) Eu_2ZnSb_2 相 c 轴方向晶体结构示意图; (e) Eu_2ZnSb_2 相扩胞后晶体结构示意图; (f) Eu_2ZnSb_2 相扩胞后 a 轴方向晶体结构示意图; (g) 2-1-2 型 Zintl 相近年来典型结构 ZT 值随温度变化图; (h) S 随温度变化图; (i) 电阻率随温度变化图; (j) 2-1-2 型 Zintl 相与 9-4+x-9, 1-2-2 型典型 Zintl 相晶格热导率随温度变化对比图 [8,24,25,27,90,92]

Fig. 5. (a) Unit cell of Eu_2ZnSb_2 ; (b) unit cell of Eu_2ZnSb_2 and EuZn_2Sb_2 ; (c) unit cell of Eu_2ZnSb_2 along the a axis; (d) crystal structure along the c axis; (e) crystal structure of Eu_2ZnSb_2 ; (f) in the a axis direction after cell expansion. Temperature-dependent (g) ZT values; (h) Seebeck coefficient; (i) electrical resistivity of 2-1-2 type Zintl phases; (j) lattice thermal conductivity of 2-1-2, 9-4+x-9 and 1-2-2 type Zintl phases [8,24,25,27,90,92].

表 4 2-1-2 型层状 Zintl 材料热电性能汇总表
 Table 4. Summary of thermoelectric properties of 2-1-2 type layered Zintl materials.

时间	材料	$\rho/(\text{m}\Omega\cdot\text{cm})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT	T/K	ZT_{RT}
2017	Yb_2CdSb_2 ^[92]	5	155	0.52	0.2	523	0.23
2017	$\text{Yb}_{1.64}\text{Eu}_{0.36}\text{CdSb}_2$ ^[92]	3.5	170	0.6	0.7	523	0.26
2018	Eu_2ZnSb_2 ^[25]	24.4	290	0.42	0.6	723	0.14
2018	$\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.98}\text{Sb}_2$ ^[25]	8	220	0.48	1	823	0.22
2020	$\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.97}\text{Ag}_{0.06}\text{Sb}_2$ ^[24]	10	220	0.43	0.93	823	0.2
2020	$\text{Eu}_2\text{Zn}_{0.95}\text{Ag}_{0.06}\text{Sb}_2$ ^[24]	5.3	194	0.5	1.1	823	0.2

表 4 总结了目前为止 2-1-2 型 Zintl 材料的主要研究成果. 这类材料优良的热电性能主要来自清晰的层状结构堆垛和本征空位的存在. 除了掺杂、合金化等较普适的优化策略之外, 适度增加本征点缺陷也是这类材料热电性能突破的重要方向. 鉴于 2-1-2 构型与 1-2-2 构型、1-1-1 构型 (下文详细讨论) 在结构上天生的紧密关联, 可考虑将它们进行结果互补设计. 例如选取性能优良的 1-2-2 型材料进行阳离子插层、增添空位转变为 2-1-2 型热电材料, 或者在 B 位采取不等电荷掺杂制造点缺陷等等. 总而言之, 2-1-2 体系 Zintl 相热电性能潜力巨大, 值得进一步的关注和深入研究.

2.4 1-1-1 型

2-1-2 型层状 Zintl 材料凭借优异的热电性能引起广泛关注, 也让研究者注意到同为 ZrBeSi 结构的 1-1-1 型半导体材料的热电前景. ZrBeSi 型结构如 SrAgSb, EuAgSb 和 EuCuSb 等 Zintl 相材料与同元素的 2-1-2 型材料相比, 相当于增加了中间位原子填充了 2-1-2 型结构中的空位^[26]. 以图 6(a) 和图 6(b) 所示的 SrAgSb 为例, 黄球代表 Sr、粉球代表 Ag, 而绿球代表 Sb. 在 2-1-2 型层状 Zintl 材料中调节空位浓度能够增加声子散射使其具有极低的晶格热导率, 但同时也增加了载流子散射, 不利于电输运性能的优化. 而在 1-1-1 型层状 Zintl 材料中, 空位点缺陷的减少却增强了材料的电学性能.

三元 1-1-1 型化合物结构众多, 早在 20 世纪八九十年代, 二维层状共价键特征的 ZrBeSi 材料就被研究发现^[102]. 在此后十余年里, ZrBeSi 的层状结构特点以及热、电、磁等性能被持续关注. 这类材料中由于不同元素组成^[103] 或轻微配比差异带来的不同结构^[104] 及其内在关联^[105] 也被较广泛研

究. 如 2014 年, Chen 等^[105] 在探究 $\text{CeCu}_{1-x}\text{Al}_x\text{Ge}$ ($0.1 < x < 0.5$) 的结构和磁性能时, 发现具有 AlB_2 结构的 CeCuGe 化合物在 Cu 位掺入 Al 浓度大于或等于 10% 时, 结构转变为 ZrBeSi 结构. 但总体来说, 目前 ZrBeSi 结构 Zintl 相材料的热电性能研究仍然较少.

2018 年, Guo 等^[106] 采用 Sr/La 共掺杂方式探索了 $\text{Ca}_{1-x-\delta}\text{Sr}_\delta\text{La}_x\text{Ag}_{1-y}\text{Sb}$ ($0 \leq \delta \leq 0.7$; $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$) 材料的结构和热电性能, 指出随 Sr 含量增加该结构从六方 LiGaGe 型向 ZrBeSi 型转变, 原结构中的皱层得到舒展, 成为含共平面蜂窝状共价键的层状结构. $\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.15}\text{Ag}_{0.89}\text{Sb}$ 化合物在 823 K 时 ZT 值达到 0.7, 774—1068 K 高温区的平均 ZT 值达到约 0.66, 证明了这类热电材料在高温区的重要应用前景. 2020 年, Zhang 等^[26] 对 SrAgSb, EuAgSb 以及 EuCuSb 等三种 ZrBeSi 构型热电材料进行对比研究, 发现三者之中 SrAgSb 材料热电性能相对较好^[26]. $\text{Sr}_{1.01}\text{AgSb}$ 和 $\text{Sr}_{1.02}\text{AgSb}$ 在 773 K 下的最高 ZT 值都达到 0.6, 性能可媲美 Eu_2ZnSb_2 (~ 0.6 , 723 K)^[24]; 而且 $\text{Sr}_{1.01}\text{AgSb}$ 中有序的层状结构为电输运提供优良通道, 电性能相对优异, 673 K 时 PF 值最高可以达到 $12.3 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 约是同结构 Eu_2ZnSb_2 的 3.6 倍.

表 5 总结了目前为止 1-1-1 型 Zintl 材料的主要研究成果. 1-1-1 结构 Zintl 相热电体系非常丰富, 而且表现出较好的电传输性能, 采用合适的固溶合金方案能够进一步提升其热电性能. 然而, 这类材料相应的热电性能探究略显不足. 除 ZrBeSi 结构之外, 1-1-1 型 Zintl 相材料还有多种结构, 不同化学计量数、不同温度变化可以实现这些结构的相互转变, 为这类型材料的热电性能调控提供了丰富的方案, 通过结构相变实现热电性能优化可能是这类热电材料接下来的重要发展方向.

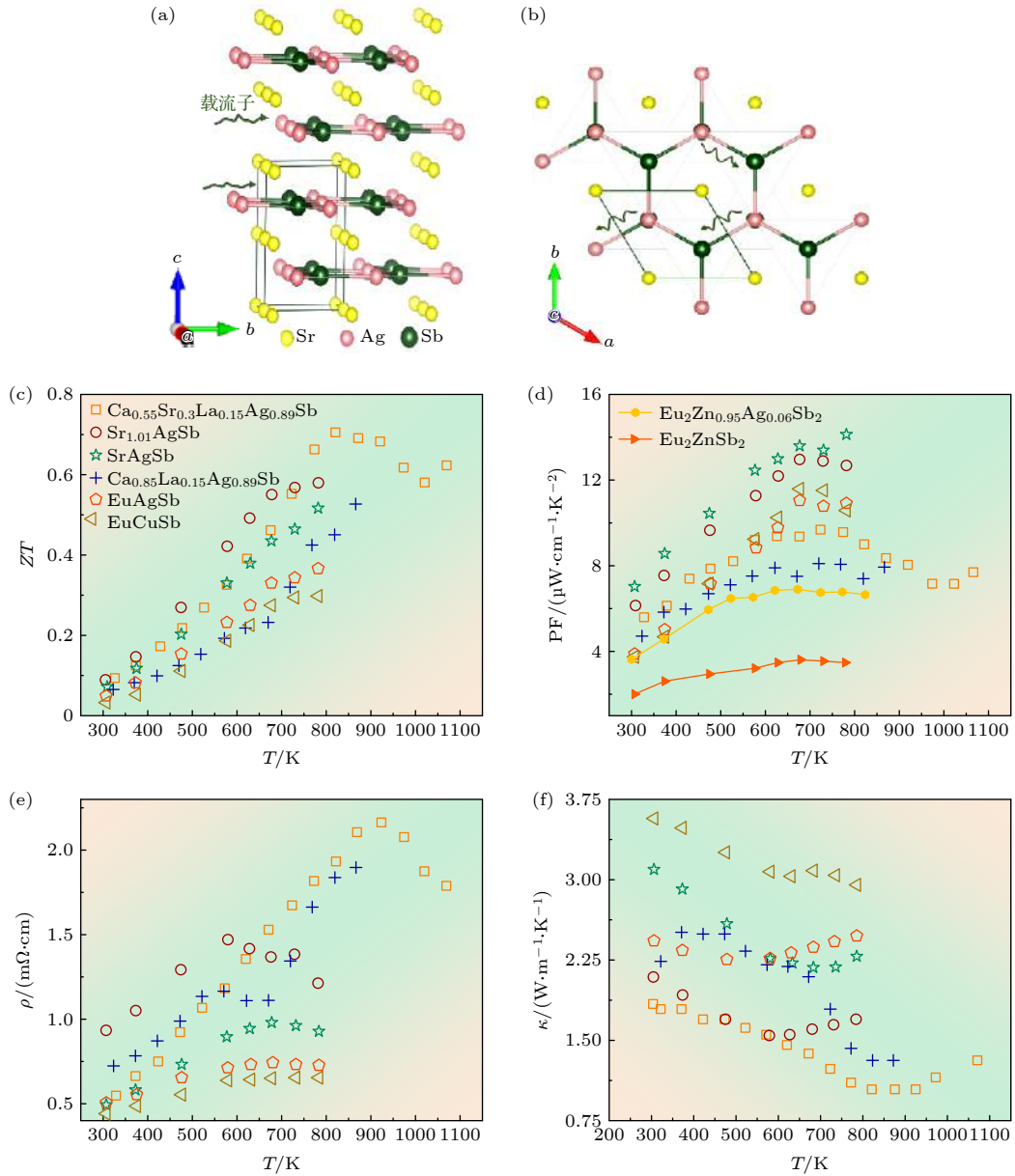


图6 SrAgSbZintl相 (a) 晶体结构示意图; (b) 延 c 轴方向晶体结构示意图. 1-1-1 型 Zintl 相近年来典型结构 (c) ZT 值随温度变化图; (d) 电阻率随温度变化图; (e) 热导率随温度变化图; (f) 1-1-1 型 Zintl 相功率因子较同结构 1-2-2 型 Zintl 相随温度变化对比图^[24–26,106]

Fig. 6. (a) Crystal structure of SrAgSb; (b) crystal structure of SrAgSb along the c axis. Temperature-dependent (c) ZT values; (d) power factors (compared with 2-1-2 Zintl phases); (e) electric resistivity; (f) thermal conductivity of typical 1-1-1 Zintl phases^[24–26,106].

表5 1-1-1 型层状 Zintl 材料热电性能汇总表

Table 5. Summary of thermoelectric properties of 1-1-1 type layered Zintl materials.

时间	材料	$\rho/(\text{m}\Omega\cdot\text{cm})$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\kappa/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT	T/K	ZT_{RT}
2018	$\text{Ca}_{0.85}\text{La}_{0.15}\text{Ag}_{0.89}\text{Sb}^{[106]}$	1.85	120	1.3	0.52	860	0.07
2018	$\text{Ca}_{0.55}\text{Sr}_{0.3}\text{La}_{0.15}\text{Ag}_{0.89}\text{Sb}^{[106]}$	1.6	125	1.0	0.7	823	0.1
2020	$\text{SrAgSb}^{[26]}$	0.95	114	2.2	0.5	773	0.07
2020	$\text{Sr}_{1.01}\text{AgSb}^{[26]}$	1.27	125	1.7	0.58	773	0.1
2020	$\text{EuCuSb}^{[26]}$	0.64	83	2.9	0.3	773	0.03
2020	$\text{EuAgSb}^{[26]}$	0.74	90	2.4	0.35	773	0.05

3 总结与展望

本篇综述总结了具有二维共价键子结构的典型 Zintl 相热电材料近年来的研究成果. 梳理了研究最广且性能突出的 CaAl_2Si_2 结构 1-2-2 型、原胞内原子较多本征低热导率的 $9-4+x-9$ 型、本征具有缺陷而热导率极低的 2-1-2 型以及电性能相对较好的 ZrBeSi 结构 1-1-1 型 Zintl 相的研究进展; 其中还特别总结了性能优异的 CaAl_2Si_2 结构 Mg_3Sb_2 基 n 型 Zintl 材料的研究发展. 针对这些不同结构类型的 Zintl 相热电材料, 文章还总结了它们的热电性能优化方法并提出展望. 综合来看, 不同占位的掺杂、固溶合金化可以有效调控能带结构从而优化热电性能, 调节本征空位的浓度也是较好的优化调节手段. 此外, 不同的材料制备方法对材料的热电性能影响较大. 例如粉末冶金方法 (如 MA, BM, SPS 等) 一般能够通过细晶处理增强声子散射从而降低晶格热导率; 而对于电阻率较高的 n 型 Mg_3Sb_2 基 Zintl 材料采用单晶生长法减少晶界, 使其载流子散射机制由离化散射转变为电声散射, 从而显著提升其近室温区热电性能.

除本文讨论的上述几类目前研究较多的 Zintl 相材料外, 新的富有潜力的二维共价键子结构 Zintl 相热电材料近年来也被陆续报道. 2009 年, May 等^[107] 在密度泛函理论计算的基础上, 通过实验得到 SrZnSb_2 的 ZT 值约为 0.1, 其晶格热导率可与 1-2-2 型 AZn_2Sb_2 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Eu}$) 材料媲美. $\text{RMn}Pn_2$ (R 为稀土或碱土金属; $Pn = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) 结构层状 Zintl 相^[108] 被证明也具有本征的低热导率, 同时还具有明显的各向异性. 此外, Liu 等^[109] 近期发现 $\text{YbCu}_{0.52(2)}\text{Sb}$ 与 YbCuSb 不仅结构不同, 性能也有所差异; $\text{YbCu}_{0.52(2)}\text{Sb}$ 可以看作是 YbCuSb 和 YbSb 的中间相, 含有一定的 Cu 空位, 电阻率表现为金属导电特性, 而泽贝克系数可以实现 n-p 转换. 特别指出的是, 绝大多数 Zintl 相都表现出 p 型热电潜能, n 型 Mg_3Sb_2 基 Zintl 相具有一定特殊性, 取得了比同类 p 型更优异的性能, 这为探索新的 n 型 Zintl 材料提供了更多可能性, 近年研究也发现了其他较新的 Zintl 相^[110] 具有 n 型热电前景, 期待进一步的优化.

总之, 有着广阔应用前景的新型 Zintl 相热电

材料层出不穷, 特征各异, 需要研究者深入探究其结构和性能的关系, 深刻认识其电子-声子运输的物理机制, 探索性能调控的新机制和新概念, 努力尝试材料合成的新工艺和新方法, 最终实现电声的解耦合调控, p 型和 n 型齐头并进地优化其热电性能, 从而推动基于 Zintl 相材料的高效热电器件应用.

参考文献

- [1] Rowe D M 2006 *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Boca Raton: CRC/Taylor & Francis)
- [2] Goldsmid H J 2010 *Introduction to Thermoelectricity* (Vol. 121) (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg)
- [3] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [4] Pei Y Z, Wang H, Snyder G J 2012 *Adv. Mater.* **24** 6125
- [5] Ren Z F, Lan Y C, Zhang Q Y 2017 *Advanced Thermoelectrics: Materials, Contacts, Devices, and Systems* (Boca Raton, FL: CRC Press)
- [6] Zintl E 1939 *Angew. Chem.* **52** 1
- [7] Laves F 1941 *Naturwissenschaften* **29** 244
- [8] Shuai J, Geng H Y, Lan Y C, Zhu Z, Wang C, Liu Z, Bao J M, Chu C W, Sui J H, Ren Z F 2016 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **113** E4125
- [9] Shuai J, Mao J, Song S W, Zhu Q, Sun J F, Wang Y M, He R, Zhou J W, Chen G, Singh D J, Ren Z F 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 799
- [10] Chen X X, Wu H J, Cui J, Xiao Y, Zhang Y, He J Q, Chen Y, Cao J, Cai W, Pennycook S J, Liu Z H, Zhao L D, Sui J H 2018 *Nano Energy* **52** 246
- [11] Song S W, Mao J, Bordelon M, He R, Wang Y M, Shuai J, Sun J Y, Lei X B, Ren Z S, Chen S, Wilson S, Nielsch K, Zhang Q Y, Ren Z F 2019 *Mater. Today Phys.* **8** 25
- [12] Chen X X, Zhu J B, Qin D D, Qu N, Xue W H, Wang Y M, Zhang Q, Cai W, Guo F K, Sui J H 2021 *Science China-Materials* **64** 1761
- [13] Song S W, Mao J, Shuai J, Zhu H T, Ren Z, Saparamadu U, Tang Z J, Wang B, Ren Z F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 092103
- [14] Brown S R, Kauzlarich S M, Gascoin F, Snyder G J 2006 *Chem. Mater.* **18** 1873
- [15] Hu Y, Bux S K, Grebenkemper J H, Kauzlarich S M 2015 *J. Mater. Chem. C* **3** 10566
- [16] Tan W, Liu Y, Zhu M, Zhu T, Zhao X, Tao X, Xia S 2017 *Inorg. Chem.* **56** 1646
- [17] Baranets S, Bobev S 2020 *Mater. Today Adv.* **7** 100094
- [18] Zevalkink A, Toberer E S, Zeier W G, Flage-Larsen E, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 510
- [19] Xia S Q, Bobev S 2008 *J. Comput. Chem.* **29** 2125
- [20] Toberer E S, Zevalkink A, Crisosto N, Snyder G J 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 4375
- [21] Zhang Z W, Yan Y R, Li X F, Wang X Y, Li J, Chen C, Cao F, Sui J H, Lin X, Liu X J, Xie G Q, Zhang Q 2020 *Adv. Energy Mater.* **10** 2001229
- [22] Song L R, Zhang J W, Iversen B B 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 4932
- [23] Lin Y, Wood M, Imasato K, Kuo J J, Lam D, Mortazavi A N, Slade T J, Hodge S A, Xi K, Kanatzidis M G, Clarke D R, Hersam M C, Snyder G J 2020 *Energy Environ. Sci.* **13**

- 4114
- [24] Chen C, Li X F, Xue W H, Bai F X, Huang Y, Yao H H, Li S, Zhang Z W, Wang X Y, Sui J H, Liu X J, Cao F, Wang Y M, Zhang Q 2020 *Nano Energy* **73** 104771
- [25] Chen C, Xue W H, Li S, Zhang Z W, Li X F, Wang X Y, Liu Y J, Sui J H, Liu X J, Cao F, Ren Z F, Chu C W, Wang Y M, Zhang Q 2019 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **116** 2831
- [26] Zhang W M, Chen C, Yao H H, Xue W H, Li S, Bai F X, Huang Y F, Li X F, Lin X, Cao F, Sui J H, Wang S F, Yu B, Wang Y M, Liu X J, Zhang Q 2020 *Chem. Mater.* **32** 6983
- [27] Ohno S, Aydemir U, Amsler M, Pöhls J H, Chanakian S, Zevalkink A, White M A, Bux S K, Wolverton C, Snyder G J 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1606361
- [28] Chen C, Xue W H, Li X F, Lan Y C, Zhang Z W, Wang X Y, Zhang F, Yao H H, Li S, Sui J H, Han P D, Liu X J, Cao F, Wang Y M, Zhang Q 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 37741
- [29] Aydemir U, Zevalkink A, Ormeci A, Gibbs Z M, Bux S, Snyder G J 2015 *Chem. Mater.* **27** 1622
- [30] Aydemir U, Zevalkink A, Ormeci A, Bux S, Snyder G J 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 1867
- [31] Sales B C, Mandrus D, Williams R K 1996 *Science* **272** 1325
- [32] Brown S R, Toberer E S, Ikeda T, Cox C A, Gascoin F, Kauzlarich S M, Snyder G J 2008 *Chem. Mater.* **20** 3412
- [33] Toberer E S, Cox C A, Brown S R, Ikeda T, May A F, Kauzlarich S M, Snyder G J 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 2795
- [34] Wang X, Li J, Wang C, Zhou B Q, Zheng L T, Gao B, Chen Y, Pei Y Z 2018 *Chem. Mater.* **30** 5339
- [35] Ohno S, Zevalkink A, Takagiwa Y, Bux S K, Snyder G J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 7478
- [36] Gascoin F, Ottensmann S, Stark D, Haile S M, Snyder G J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1860
- [37] Cao Q G, Zhang H, Tang M B, Chen H H, Yang X X, Grin Y, Zhao J T 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 053714
- [38] Wang X J, Tang M B, Zhao J T, Chen H H, Yang X X 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 232107
- [39] May A F, McGuire M A, Singh D J, Ma J, Delaire O, Huq A, Cai W, Wang H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035202
- [40] Cao Q, Zheng J, Zhang K, Ma G 2016 *J. Alloys Compd.* **680** 278
- [41] Wang X, Li W, Zhou B, Sun C, Zheng L, Tang J, Shi X, Pei Y 2019 *Mater. Today Phys.* **8** 123
- [42] Zheng L T, Li W, Wang X, Pei Y Z 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 12773
- [43] Guo M C, Zhu J B, Guo F K, Zhang Q, Cai W, Sui J H 2020 *Mater. Today Phys.* **15** 100270
- [44] Wang J, Guo M C, Zhu J B, Qin D D, Guo F kai, Zhang Q, Cai W, Sui J H 2020 *J. Mater. Sci. Technol.* **59** 189
- [45] Saparamadu U, Tan X J, Sun J F, Ren Z S, Song S W, Singh D J, Shuai J, Jiang J, Ren Z F 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 15760
- [46] Wang X J, Tang M B, Chen H H, Yang X X, Zhao J T, Burkhardt U, Grin Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 092106
- [47] Zhang H, Baitinger M, Tang M B, Man Z Y, Chen H H, Yang X X, Liu Y, Chen L, Grin Y, Zhao J T 2010 *Dalton Trans.* **39** 1101
- [48] Bhardwaj A, Misra D K 2014 *RSC Adv.* **4** 34552
- [49] Shuai J, Liu Z H, Kim H S, Wang Y, Mao J, He R, Sui J H, Ren Z F 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 4312
- [50] Zhu M, Wu Z, Liu Q, Zhu T J, Zhao X B, Huang B, Tao X, Xia S Q 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 11773
- [51] Yang C H, Guo K, Yang X X, Xing J J, Wang K, Luo J, Zhao J T 2019 *ACS Appl. Energy Mater.* **2** 889
- [52] Zhang X, Gu H S, Zhang Y, Guo L J, Yang J T, Luo S J, Lu X, Chen K S, Chai H X, Wang G Y, Zhang X, Zhou X Y 2019 *Chem. Eng. J.* **374** 589
- [53] Zhang J W, Song L R, Madsen G K H, Fischer K F F, Zhang W Q, Shi X, Iversen B B 2016 *Nat. Commun.* **7** 10892
- [54] Shuai J, Kim H S, Liu Z H, He R, Sui J H, Ren Z F 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 183901
- [55] Gong J J, Hong A J, Shuai J, Li L, Yan Z B, Ren Z F, Liu J M 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 16566
- [56] Pomrehn G S, Zevalkink A, Zeier W G, van de Walle A, Snyder G J 2014 *Angew. Chem. Int. Ed.* **53** 3422
- [57] Yu C, Zhu T J, Zhang S N, Zhao X B, He J, Su Z, Tritt T M 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 013705
- [58] Zhang H, Zhao J T, Grin Y, Wang X J, Tang M B, Man Z Y, Chen H H, Yang X X 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 164713
- [59] Zhang H, Fang L, Tang M B, Man Z Y, Chen H H, Yang X X, Baitinger M, Grin Y, Zhao J T 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 194701
- [60] Guo K, Cao Q G, Feng X J, Tang M B, Chen H H, Guo X, Chen L, Grin Y, Zhao J T 2011 *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011** 4043
- [61] Zevalkink A, Zeier W G, Cheng E, Snyder J, Fleurial J P, Bux S 2014 *Chem. Mater.* **26** 5710
- [62] Zhang J, Song L, Iversen B B 2019 *npj Comput. Mater.* **5** 76
- [63] Shuai J, Mao J, Song S W, Zhang Q Y, Chen G, Ren Z F 2017 *Mater. Today Phys.* **1** 74
- [64] Bhardwaj A, Chauhan N S, Misra D K 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 10777
- [65] Meng F C, Sun S S, Ma J L, Chronister C, He J, Li W 2020 *Mater. Today Phys.* **13** 100217
- [66] Shuai J, Wang Y M, Kim H S, Liu Z H, Sun J Y, Chen S, Sui J H, Ren Z F 2015 *Acta Mater.* **93** 187
- [67] Tamaki H, Sato H K, Kanno T 2016 *Adv. Mater.* **28** 10182
- [68] Kanno T, Tamaki H, Yoshiya M, Uchiyama H, Maki S, Takata M, Miyazaki Y 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2008469
- [69] Mao J, Shuai J, Song S W, Wu Y X, Dally R, Zhou J W, Liu Z H, Sun J F, Zhang Q Y, dela Cruz C, Wilson S, Pei Y Z, Singh D J, Chen G, Chu C W, Ren Z F 2017 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114** 10548
- [70] Imasato K, Fu C G, Pan Y, Wood M, Kuo J J, Felsler C, Snyder G J 2020 *Adv. Mater.* **32** 1908218
- [71] Kuo J J, Kang S D, Imasato K, Tamaki H, Ohno S, Kanno T, Snyder G J 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 429
- [72] Ohno S, Imasato K, Anand S, Tamaki H, Kang S D, Gorai P, Sato H K, Toberer E S, Kanno T, Snyder G J 2018 *Joule* **2** 141
- [73] Kanno T, Tamaki H, Sato H K, Kang S D, Ohno S, Imasato K, Kuo J J, Snyder G J, Miyazaki Y 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 033903
- [74] Shi X M, Sun C, Bu Z L, Zhang X Y, Wu Y X, Lin S Q, Li W, Faghaninia A, Jain A, Pei Y Z 2019 *Adv. Sci.* **6** 1802286
- [75] Shi X M, Zhao T T, Zhang X Y, Sun C, Chen Z W, Lin S Q, Li W, Gu H, Pei Y Z 2019 *Adv. Mater.* **31** 1903387
- [76] Bhardwaj A, Rajput A, Shukla A K, Pulikotil J J, Srivastava A K, Dhar A, Gupta G, Auluck S, Misra D K, Budhani R C 2013 *RSC Adv.* **3** 8504
- [77] Shi X M, Wang X, Li W, Pei Y Z 2018 *Small Methods* **2** 1800022
- [78] Shu R, Zhou Y C, Wang Q, Han Z J, Zhu Y B, Liu Y, Chen

- Y X, Gu M, Xu W, Wang Y, Zhang W Q, Huang L, Liu W S 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807235
- [79] Hu L P, Zhu T J, Liu X H, Zhao X B 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 5211
- [80] Hu L, Wu H, Zhu T, Fu C, He J, Ying P, Zhao X 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500411
- [81] Fu T, Yue X, Wu H, Fu C, Zhu T, Liu X, Hu L, Ying P, He J, Zhao X 2016 *J. Materiomics* **2** 141
- [82] Imasato K, Kang S D, Snyder G J 2019 *Energy Environ. Sci.* **12** 965
- [83] Condon C L, Kauzlarich S M, Gascoin F, Snyder G J 2006 *J. Solid State Chem.* **179** 2252
- [84] Brechtel E, Cordier G, Schafer H 1979 *Z. Naturforsch. , B:Chem. Sci.* **34** 1229
- [85] Kim S J, Salvador J, Bilc D, Mahanti S D, Kanatzidis M G 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **123** 12704
- [86] Bobev S, Thompson J D, Sarrao J L, Olmstead M M, Hope H, Kauzlarich S M 2004 *Inorg. Chem.* **43** 5044
- [87] Bux S K, Zevalkink A, Janka O, Uhl D, Kauzlarich S, Snyder J G, Fleurial J P 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 215
- [88] Kazem N, Zaikina J V, Ohno S, Snyder G J, Kauzlarich S M 2015 *Chem. Mater.* **27** 7508
- [89] Wu Z, Li J, Li X, Zhu M, Wu K C, Tao X T, Huang B B, Xia S Q 2016 *Chem. Mater.* **28** 6917
- [90] Zhang J, Liu Q, Liu K F, Tan W J, Liu X C, Xia S Q 2021 *Inorg. Chem.* **60** 4026
- [91] Liu X C, Wu Z, Xia S Q, Tao X T, Bobev S 2015 *Inorg. Chem.* **54** 947
- [92] Cooley J A, Promkhan P, Gangopadhyay S, Donadio D, Pickett W E, Ortiz B R, Toberer E S, Kauzlarich S M 2018 *Chem. Mater.* **30** 484
- [93] Xia S Q, Bobev S 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 4049
- [94] Wilson D K, Saparov B, Bobev S 2011 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **637** 2018
- [95] Wang J, Xia S Q, Tao X T, Schäfer M C, Bobev S 2013 *J. Solid State Chem.* **205** 116
- [96] Yan J, Gorai P, Ortiz B, Miller S, Barnett S A, Mason T, Stevanović V, Toberer E S 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 983
- [97] Ovchinnikov A, Saparov B, Xia S Q, Bobev S 2017 *Inorg. Chem.* **56** 12369
- [98] Sun J F, Singh D J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 8499
- [99] Ma H Q, Li G D, Zhang X L, Huang H J, Duan B, Zhai P C 2020 *J. Alloys Compd.* **843** 155981
- [100] Li Y, Chen J X, Cai P W, Wen Z H 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 4948
- [101] Yao H H, Chen C, Xue W H, Bai F X, Cao F, Lan Y C, Liu X J, Wang Y M, Singh D J, Lin X, Zhang Q 2021 *Sci. Adv.* **7** eabd6162
- [102] Merlo F, Pani M, Fornasini M L 1990 *J. Less-Common Met.* **166** 319
- [103] Romaka V V, Falmbigl M, Grytsiv A, Rogl P 2014 *J. Alloys Compd.* **585** 287
- [104] Altayeb A, Sondezi B M, Tchoula Tchokonté M B, Strydom A M, Doyle T B, Kaczorowski D 2017 *AIP Adv.* **7** 055714
- [105] Chen S C, Lee J R, Syu K J, Lee W H 2014 *Solid State Commun.* **195** 6
- [106] Guo J, Zhu M, Li X, Tao X T, Xia S Q 2018 *Inorg. Chem. Front.* **5** 1902
- [107] May A F, Toberer E S, Snyder G J 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 013706
- [108] Pan Y, Fan F R, Hong X, He B, Le C, Schnelle W, He Y, Imasato K, Borrmann H, Hess C, Buechner B, Sun Y, Fu C, Snyder G J, Felser C 2020 *Adv. Mater.* **33** 2003168
- [109] Liu Q, Liu X C, Liu K F, Zhang J, Xia S Q 2020 *J. Alloys Compd.* **847** 156551
- [110] Balvanz A, Qu J X, Baranets S, Ertekin E, Gorai P, Bobev S 2020 *Chem. Mater.* **32** 10697

SPECIAL TOPIC—Thermoelectric materials and applied physics

Research progress of two-dimensional covalent bond substructure Zintl phase thermoelectric materials*

Yuan Min-Hui¹⁾ Le Wen-Kai¹⁾ Tan Xiao-Jian^{2)†} Shuai Jing^{1)‡}¹⁾ (School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China)²⁾ (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

(Received 28 May 2021; revised manuscript received 19 June 2021)

Abstract

Thermoelectric materials can realize the direct conversion between thermal energy and electrical energy, and thus having important applications in semiconductor refrigeration and heat recovery. Zintl phase is composed of highly electronegative cations and anions, which accords with the concept of “phonon glass, electron crystal” (PGEC). Thermoelectric properties of Zintl phase have attracted extensive interest, among which the two-dimensional (2D) covalent bond structure featured Zintl phases have received more attention for their outstanding electrical properties. In this review, Zintl phase materials with two-dimensional covalent bond substructures are reviewed, including 1-2-2-type, 9-4+x-9-type, 2-1-2-type and 1-1-1-type Zintl phase. The 1-2-2-type Zintl phase is currently the most widely studied and best-performing Zintl material. It is worth mentioning that the maximum ZT value for the Mg_3Sb_2 -based n-type Zintl material with the CaAl_2Si_2 structure has been reported to reach 1.85, and the average ZT value near room temperature area also reaches 1.4. The 9-4+x-9-type Zintl material with a mass of atoms in unit cell contributes to lower thermal conductivity thus relatively high ZT value. The 2-1-2-type Zintl material has extremely low thermal conductivity due to the intrinsic vacancies, which has been developing in recent years. The 1-1-1-type Zintl material with the same ZrBeSi structure as the 2-1-2-type Zintl material, shows better electrical transport performance. In sum, this review summarizes the recent progress and optimization methods of those typical Zintl phases above. Meanwhile, the future optimization and development of Zintl phase with two-dimensional covalent bond substructures are also prospected.

Keywords: thermoelectric materials, Zintl phase, 2-dimensional covalent bond substructure**PACS:** 73.50.Lw, 84.60.Rb, 84.60.Bk**DOI:** 10.7498/aps.70.20211010

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52002413, 21875273), the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China (Grant No. 2021A1515010612), the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (Grant No. LR21E020002), and Youth Innovation Promotion Association CAS (Grant No. 2019298).

† Corresponding author. E-mail: tanxiaojian@nimte.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: shuaij3@mail.sysu.edu.cn