

Cải thiện hệ số công suất nhiệt điện trong hợp chất Mg_3Sb_2 pha tạp Si cho ứng dụng chuyển đổi nhiệt điện của vật liệu

Mạc Trung Kiên^{1,2}, Phạm Kim Ngọc^{1,2}, Raja Das^{1,2}, Nguyễn Hữu Tuấn^{1,2},
Trần Đăng Thành^{3,4}, Phan Bách Thắng⁵, Dương Anh Tuấn^{1,2*}

¹Khoa Khoa học và Kỹ thuật vật liệu, Trường Đại học Phenikaa

²Viện Nghiên cứu và Công nghệ Phenikaa

³Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁴Học viện KH&CN, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

⁵Trung tâm INOMAR, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 4/4/2022; ngày chuyển phản biện 8/4/2022; ngày nhận phản biện 9/5/2022; ngày chấp nhận đăng 13/5/2022

Tóm tắt:

Mg_3Sb_2 được biết đến là vật liệu bán dẫn vùng cấm hẹp có độ dẫn điện và đặc tính nhiệt điện phụ thuộc nhiều vào cấu trúc và hàm lượng tạp chất. Trong nghiên cứu này, để cải thiện tính chất chuyển đổi nhiệt điện của Mg_3Sb_2 , các tác giả tiến hành pha tạp Si theo tỷ lệ khác nhau ($x=0,05; 0,1; 0,15; 0,25$ và $0,3$) vào vị trí của Sb trong hợp chất $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Si}_x$ nhằm nâng cao độ dẫn điện mà không làm giảm hệ số Seebeck của vật liệu nền. Kết quả cho thấy, các hợp chất nền Mg_3Sb_2 và hợp chất lai hóa $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Si}_x$ chế tạo bằng phương pháp phản ứng pha rắn (nghiên năng lượng cao kết hợp với ép nóng và nung thiêu kết) đều thu được cấu trúc tinh thể lục giác (hexagonal). Độ dẫn điện của các mẫu pha tạp Si tăng lên đáng kể so với mẫu Mg_3Sb_2 không pha tạp, trong khi hệ số Seebeck giảm nhẹ ở các mẫu có nồng độ Si thấp và tăng cao nhất ở mẫu $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1,75}\text{Si}_{0,25}$. Kết quả hệ số công suất của các mẫu pha tạp Si đều tăng so với mẫu không pha tạp. Giá trị hệ số công suất tại 673K của các mẫu $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1,9}\text{Si}_{0,1}$, $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1,75}\text{Si}_{0,25}$ và $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1,7}\text{Si}_{0,3}$ tăng khoảng 1,7 lần so với Mg_3Sb_2 .

Từ khóa: hiệu ứng Seebeck, Mg_3Sb_2 , nhiệt điện, vật liệu bán dẫn.

Chỉ số phân loại: 1.3

Mở đầu

Nghiên cứu phát triển các nguồn năng lượng mới, năng lượng tái tạo để thay thế các nguồn năng lượng hóa thạch trong tự nhiên là một trong những vấn đề cấp thiết đang được thế giới quan tâm [1]. Một trong những giải pháp để giải quyết vấn đề trên là việc nghiên cứu và ứng dụng vật liệu nhiệt điện - loại vật liệu có thể chuyển đổi trực tiếp nhiệt năng dư thừa từ các nguồn nhiệt như lò nhiệt, động cơ nhiệt... thành điện năng nhờ các hiệu ứng nhiệt điện [2]. Đặc tính hay hiệu suất chuyển đổi nhiệt điện của vật liệu được đánh giá thông qua giá trị của độ phẩm chất nhiệt điện (Thermoelectric figure of merit ZT) và được xác định thông qua mối quan hệ giữa hệ số Seebeck (S), dẫn điện (σ), dẫn nhiệt (κ) và nhiệt độ tuyệt đối T .

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa$$

trong đó: $S^2 \sigma$ đặc trưng cho hiệu suất chuyển năng lượng của một thiết bị nhiệt điện được gọi là hệ số công suất (power factor) của vật liệu [3]. Để đạt được giá trị ZT cao thì cần tạo ra các vật liệu có hệ số công suất cao và độ dẫn nhiệt thấp [4].

Nhiều loại vật liệu có hệ số công suất cũng như giá trị ZT cao đã được nghiên cứu chế tạo thành công và đưa vào ứng dụng trong các thiết bị, linh kiện chuyển đổi nhiệt điện như Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 và các hợp chất cấu trúc nano của chúng cho giá

trị ZT trong khoảng 1-1,6 ở vùng nhiệt độ 300-600K [5-10]. SnSe cấu trúc lớp ở trạng thái đơn tinh thể cho giá trị $ZT=2,6$ đối với vật liệu loại p và 2,2 đối với vật liệu loại n [11]. Các hợp chất trên nền vật liệu Cu_2Se , half-Heusler hay vật liệu oxit cũng cho giá trị ZT trong khoảng 1,5-2,5 ở vùng nhiệt độ cao [12-20]. Các đặc điểm chung ở các vật liệu cho ZT cao hầu hết là các bán dẫn có vùng cấm năng lượng hẹp, có cấu trúc nano hoặc được lai hóa giữa các vật liệu khác nhau để tối ưu hóa đặc tính nhiệt điện.

Một loại vật liệu bán dẫn vùng cấm hẹp cấu trúc lớp, dễ chế tạo, cho hệ số công suất và ZT trong vùng có thể ứng dụng gần đây được nghiên cứu nhiều là Mg_3Sb_2 [21]. Để cải thiện giá trị ZT của loại vật liệu này việc pha tạp các nguyên tố khác vào vật liệu nền Mg_3Sb_2 đang là phương pháp sử dụng chủ yếu để tạo những khuyết tật trong cấu trúc tinh thể, điều khiển nồng độ hạt tải, tăng độ dẫn điện và giảm độ dẫn nhiệt [22]. Những báo cáo gần đây của một số nhóm nghiên cứu đã bước đầu đạt được những thành công trong việc tăng giá trị ZT, như J. Zhang và cs (2017) [23], H. Tamaki và cs (2016) [24] pha tạp Bi với $ZT=1,51-1,65$, Y. Wang và cs (2019) [25] thành công pha tạp Te với $ZT=0,78$. Ngoài ra, còn nhiều kết quả công bố khác cũng đạt được những thành công với giá trị ZT trong khoảng 1-1,6 [26-30].

*Tác giả liên hệ: Email: tuan.duonganh@phenikaa-uni.edu.vn

Enhancement of thermoelectric power factor in Si-doped Mg_3Sb_2 compound for thermoelectric converting applications

Trung Kien Mac^{1,2}, Kim Ngoc Pham^{1,2}, Raja Das^{1,2},
Huu Tuan Nguyen^{1,2}, Dang Thanh Tran^{3,4},
Bach Thang Phan⁵, Anh Tuan Duong^{1,2*}

¹Faculty of Materials Science and Engineering, Phenikaa University

²Phenikaa Research and Technology Institute (PRATI)

³Institute of Materials Science, VAST

⁴Graduate University of Science and Technology, VAST

⁵Center for Innovative Materials and Architectures,
Vietnam National University, Ho Chi Minh city

Received 4 April 2022; accepted 13 May 2022

Abstract:

Mg_3Sb_2 is a narrow band gap semiconductor with electrical conductivity and thermoelectric properties dependent on structure and doping elements. In this study, to improve the thermoelectric properties of Mg_3Sb_2 , the authors doped Si at different ratios ($x=0.05, 0.1, 0.15, 0.25$, and 0.3) into Sb sites as the formula $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Si}_x$ to improve the electrical conductivity of doping samples while maintaining a high value of the Seebeck coefficient. The results exhibited that Mg_3Sb_2 and $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Si}_x$ compounds prepared by solid phase reaction method (high energy grinding combined with hot pressing and sintering) showed hexagonal structure. The electrical conductivity of the Si-doped samples increased significantly compared to the undoped Mg_3Sb_2 sample, while the Seebeck coefficient slightly decreased in the low doping contents samples and highest increase in the $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$ sample. The power factor of all doping samples increased compared to undoped samples. The power factor values at 673K of $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.9}\text{Si}_{0.1}$, $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$, and $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.7}\text{Si}_{0.3}$ increased around 1.7 times compared to the Mg_3Sb_2 .

Keywords: Mg_3Sb_2 , Seebeck effect, semiconductor, thermoelectric.

Classification number: 1.3

Việc khảo sát và tìm ra một nguyên tố phù hợp để pha tạp vào Mg_3Sb_2 và tối ưu hóa hàm lượng pha tạp là điều cần thiết để cải thiện tính chất nhiệt điện của vật liệu nền.

Ở nghiên cứu này, chúng tôi lựa chọn Si làm nguyên tố pha tạp vì đây là vật liệu phổ biến, thân thiện với môi trường và có giá thành thấp. Với việc pha tạp Si vào vật liệu nền Mg_3Sb_2 , chúng tôi mong muốn làm giảm khối lượng hiệu dụng của vật liệu (làm tăng hệ số Seebeck) và lai hoá hai hợp chất cùng cấu trúc là vật liệu nền Mg_3Sb_2 với pha SiSb_3 hình thành bên trong vật liệu. Hơn nữa, pha cấu trúc SiSb_3 có đặc tính dẫn điện tốt khi được hình thành trong hợp chất có thể cải thiện

tính chất dẫn điện của hỗn hợp. Hiện nay, chưa ghi nhận các kết quả nghiên cứu về tính chất nhiệt điện của pha tạp Si vào vật liệu nền Mg_3Sb_2 . Với việc tạo ra pha SiSb_3 trong và giảm thiểu lượng Sb dư thừa đã làm tăng giá trị hệ số công suất lên khoảng 1,7 lần so với mẫu không pha tạp ($\text{PF}=1,35 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ trong khoảng 600-673K ở mẫu $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$, trong khi giá trị PF ở mẫu không pha tạp là $0,81 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ trong cùng khoảng nhiệt độ khảo sát). Kết quả nghiên cứu là tiền đề cho các khảo sát về thay đổi điều kiện chế tạo để tăng hiệu ứng nhiệt điện trong vật liệu Mg_3Sb_2 .

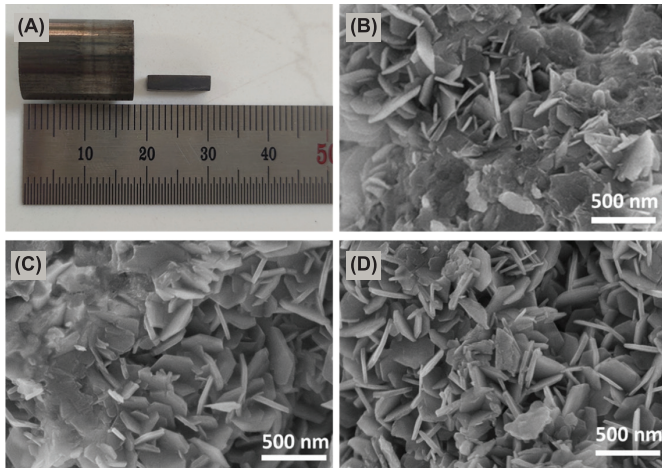
Thực nghiệm

Vật liệu có độ tinh khiết cao (bột Mg 99%, Sb 99% và Si 99%) được cân theo tỷ lệ $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25$ và $0,3$) lần lượt với tổng khối lượng 10 g. Sau đó, mẫu được nghiền trong máy nghiền bi năng lượng cao (FRITSCH pulverisette 7, Germany) với cối và bi Tungsten carbide trong 2 giờ, tốc độ 700 vòng/phút. Hỗn hợp sau khi nghiền được cho vào khuôn ép đường kính 12 mm và ép nóng ở áp suất 50 MPa, nhiệt độ 250°C trong 1 giờ. Hợp kim dạng khối trụ sau khi ép nóng được nung ở nhiệt độ 600°C trong môi trường Ar trong 60 phút. Hình thái và cấu trúc của vật liệu được khảo sát bằng phổ nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét độ phân giải cao (FE-SEM). Tính chất nhiệt điện của vật liệu được khảo sát thông qua hệ đo đặc trưng Seebeck (s) và độ dẫn nhiệt (σ) theo nhiệt độ.

Kết quả và bàn luận

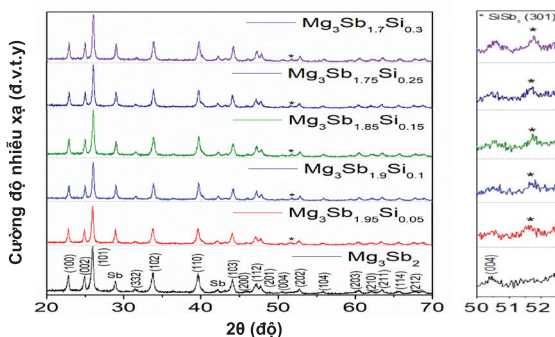
Hình 1A là ảnh chụp thực tế mẫu Mg_3Sb_2 sau khi ép viên ở áp suất nén 50 MPa ở 250°C và nung thiêu kết ở 600°C. Các mẫu đều thể hiện đặc tính liên kết cơ học tốt, không có các biểu hiện nứt gãy sau khi nung. Các thanh vật liệu được cắt thành hình hộp chữ nhật có chiều dài 10 mm, tiết diện vuông 2x2 mm để khảo sát độ dẫn điện và hệ số Seebeck trong khoảng từ nhiệt độ phòng đến 673K. Hình ảnh chụp bề mặt sau khi đập vỡ của các mẫu Mg_3Sb_2 (B), $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$ (C) và $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$ (D) bằng FE-SEM cho thấy, các tâm mỏng có độ dày khoảng vài chục nanomet hình lục giác được mọc xen kẽ nhau giúp xác định được các mẫu đều có cấu trúc tinh thể hexagonal. Bên cạnh các phiến dạng đĩa, cũng quan sát thấy một lượng bột dư thừa còn tồn tại được cho là của Sb không phản ứng hết. Bằng chứng cho thấy, khi giảm nồng độ Sb và thay thế bằng Si thì ở ảnh FE-SEM của các mẫu Mg_3Sb_2 , $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.95}\text{Si}_{0.05}$ và $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.75}\text{Si}_{0.25}$, lượng bột dư thừa đã giảm đi đáng kể. Tuy nhiên, khi phân tích XRD vẫn ghi nhận sự xuất hiện của Sb chưa phản ứng hết trong tất cả các mẫu. Nguyên nhân lượng Sb còn dư trong vật liệu đến từ bản chất của hệ vật liệu Mg_3Sb_2 với đặc tính khi hình thành cấu trúc pha Mg_3Sb_2 , cấu trúc tinh thể bị khuyết thiếu các vị trí Mg^{2+} , điều này tạo nên bản chất bán dẫn loại p của họ vật liệu Mg_3Sb_2 [31]. Để triệt tiêu hết lượng Sb dư thừa, các nghiên cứu trước đó đã công bố tăng tỷ lệ tiền chất ban đầu Mg:Sb từ 3:2 lên 3,2:2 hoặc cao hơn. Khi đó, khuyết thiếu Mg^{2+} được lấp đầy và vật liệu chuyển sang thành bán dẫn loại n [24]. Ở đây với mong muốn khảo sát sự thay đổi tính chất nhiệt điện của

bán dẫn loại p-Mg₃Sb₂ khi đưa thêm Si vào trong hợp chất nên chúng tôi vẫn giữ tỷ lệ tiền chất Mg:Sb là 3:2 cho tất cả các mẫu pha tạp và không pha tạp.



Hình 1. Ảnh mẫu Mg₃Sb₂ sau khi được nung ở 600°C. (A) Thanh trụ chữ nhật được cắt để đo tính chất nhiệt điện; **(B-D)** Ảnh FE-SEM chụp bề mặt của các mẫu Mg₃Sb₂, Mg₃Sb_{1.95}Si_{0.05} và Mg₃Sb_{1.75}Si_{0.25} sau khi được đập vỡ.

XRD của mẫu Mg₃Sb_{2-x}Si_x (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25 và 0,3) được thể hiện ở hình 2. Kết quả phân tích XRD cho thấy, tất cả các mẫu Mg₃Sb₂ và Mg₃Sb₂ pha tạp Si có các đỉnh nhiễu xạ phù hợp với cấu trúc lục giác (Mg₃Sb₂ #mp-2646). Tuy nhiên, ở mẫu Mg₃Sb₂ không pha tạp xuất hiện thêm đỉnh Sb ở vị trí 2θ=28,9°. Khi đưa Si vào trong hợp chất lượng Sb còn dư sẽ phản ứng với Si tạo ra pha SiSb₃ cùng cấu trúc hexagonal xen kẽ vào Mg₃Sb₂. Đỉnh SiSb₃ (301) được quan sát thấy ở vị trí góc 2θ=51,7° (dấu * trên hình 2) và được phóng to để thấy rõ hơn xu hướng tăng dần của cường độ theo hàm lượng Si tăng. Pha SiSb₃ xuất hiện trong mẫu pha tạp Si được cho là một trong những yếu tố làm thay đổi đặc tính dẫn điện và hiệu ứng nhiệt điện trong vật liệu sẽ được thảo luận chi tiết ở phần sau.

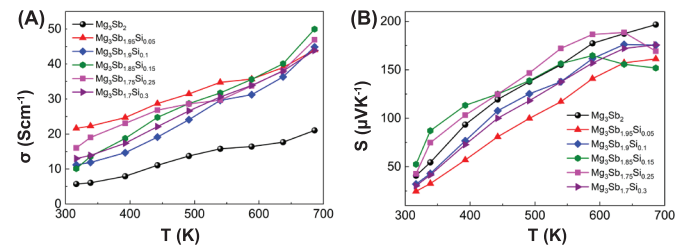


Hình 2. XRD của các mẫu Mg₃Sb_{2-x}Si_x (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25 và 0,3).

Sự phụ thuộc của độ dẫn điện và hệ số Seebeck theo nhiệt độ trong khoảng 300-673K được thể hiện ở hình 3(A, B). Các mẫu đều thể hiện đặc tính bán dẫn với độ dẫn điện tăng dần khi tăng nhiệt độ của phép đo. Điểm đáng lưu ý là giá trị của độ dẫn điện trong toàn dải đo ở các mẫu pha tạp Si đều tăng đáng

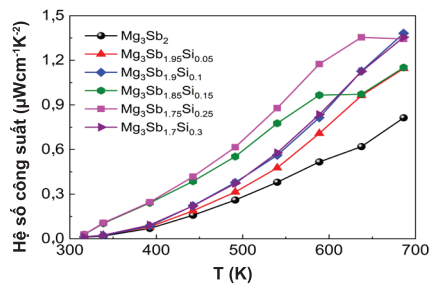
kể so với mẫu không pha tạp. Tuy nhiên, quy luật tăng độ dẫn điện không tỷ lệ với nồng độ pha tạp Si. Cụ thể, ở mẫu pha tạp với tỷ lệ Si thấp nhất (x=0,05) cho độ dẫn điện cao nhất trong vùng nhiệt độ dưới 550K. Các mẫu pha tạp với tỷ lệ Si cao hơn (x=0,1; 0,15 và 0,25) độ dẫn điện trong vùng nhiệt độ dưới 550K tỷ lệ với độ tăng của nồng độ Si. Mẫu pha tạp với nồng độ Si cao nhất (x=0,3), độ dẫn lại có xu hướng giảm đi. Để lý giải cho sự thay đổi không theo quy luật của đặc tính dẫn điện trên các mẫu, chúng ta cần có các phép phân tích về nồng độ, độ linh động của hạt tải cũng như xác định chính xác tỷ lệ thành phần của các pha cấu trúc trong hợp chất, từ đó đánh giá được ảnh hưởng của các pha tạp chất lên đặc tính dẫn điện của vật liệu. Trong khuôn khổ của nghiên cứu này, chúng tôi chỉ bước đầu kết luận rằng, sự thay thế một phần Si vào vị trí Sb trong hợp chất Mg₃Sb₂ và sự xuất hiện của pha SiSb₃ góp phần làm tăng độ dẫn điện của vật liệu nền Mg₃Sb₂.

Hình 3B biểu diễn giá trị hệ số Seebeck của các mẫu Mg₃Sb_{2-x}Si_x (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25 và 0,3) khảo sát trong dải nhiệt độ 323-673K. Chúng tôi quan sát thấy rằng, các mẫu pha tạp Si ở nồng độ x=0,05, 0,1 và 0,3 có giá trị Seebeck thấp hơn mẫu không pha tạp trong toàn dải nhiệt độ khảo sát, trong khi các mẫu pha tạp Si với nồng độ x=0,15 và 0,25 cho giá trị Seebeck cao hơn mẫu không pha tạp ở vùng nhiệt độ dưới 550K. Sự giảm giá trị Seebeck của bán dẫn khi độ dẫn điện tăng là hoàn toàn dễ hiểu. Tuy nhiên, sự thăng giáng của Seebeck ở các mẫu có nồng độ pha tạp x=0,15 và 0,25 được cho là do sự cạnh tranh giữa nồng độ và độ linh động của hạt tải và sự tối ưu hóa khối lượng hiệu dụng của vật liệu ở các mẫu này. Kết quả khi pha tạp Si vào vật liệu nền Mg₃Sb₂ đã cải thiện đáng kể độ dẫn điện nhưng không làm giảm quá nhiều giá trị hệ số Seebeck. Đây là điểm quan trọng của nghiên cứu này và thực sự có ý nghĩa trong việc cải thiện hệ số công suất của vật liệu loại p-Mg₃Sb₂.



Hình 3. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện (A), hệ số Seebeck theo nhiệt độ của Mg₃Sb_{2-x}Si_x (x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25 và 0,3) (B).

Hệ số công suất của vật liệu nhiệt điện được xác định thông qua độ dẫn điện và hệ số Seebeck theo công thức: $PF=S^2\sigma$, với S là hệ số Seebeck, σ là độ dẫn điện đặc trưng cho khả năng chuyển đổi nhiệt điện trong vật liệu. Hình 4 biểu diễn kết quả tính toán hệ số công suất chuyển đổi nhiệt điện theo nhiệt độ. Mặc dù hệ số Seebeck giảm nhẹ ở một số mẫu nhưng do độ dẫn điện tăng mạnh nên hệ số công suất thu được ở các mẫu pha tạp đều tăng lên đáng kể so với mẫu không pha tạp. Điều hình là các mẫu Mg₃Sb_{1.9}Si_{0.1}, Mg₃Sb_{1.75}Si_{0.25} và Mg₃Sb_{1.7}Si_{0.3} có hệ số công suất tăng khoảng 1,7 lần so với mẫu Mg₃Sb₂ không pha tạp.



Hình 4. Sự phụ thuộc của hệ số công suất theo nhiệt độ của $\text{Mg}_3\text{Sb}_{2-x}\text{Si}_x$ ($x=0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25$ và $0,3$).

Kết luận

Bằng phương pháp phản ứng pha rắn (kết hợp giữa nghiền năng lượng cao, ép nóng và nung thiêu kết), chúng tôi đã chế tạo thành công hợp chất Mg_3Sb_2 và hợp chất lai hóa giữa Mg_3Sb_2 và SiSb_3 khi pha tạp Si nồng độ từ 0,05 đến 0,3. Kết quả thu được tất cả các mẫu đều cho cấu trúc lục giác, đồng thời các mẫu pha tạp đều xuất hiện pha cấu trúc SiSb_3 . Độ dẫn điện tăng lên đáng kể ở các mẫu pha tạp trong khi hệ số Seebeck vẫn duy trì ở mức cao đã đẩy hệ số công suất tăng khoảng 1,7 lần so với mẫu không pha tạp. Kết quả này là tiền đề cho các nghiên cứu tính chất nhiệt điện của Mg_3Sb_2 thông qua việc tối ưu hóa nồng độ pha tạp và quy trình chế tạo để nâng cao đặc tính nhiệt điện của vật liệu.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu được tài trợ bởi Quỹ Phát triển Khoa học và Công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) thông qua đề tài mã số 103.02-2019.354. Các tác giả xin trân trọng cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.T. Jeena, et al. (2016), "A siloxane-incorporated copolymer as an in situ cross-linkable binder for high performance silicon anodes in Li-ion batteries", *Nanoscale*, **8**(17), pp.9245-9253.
- [2] D.M. Rowe (1995), *Thermoelectrics*, CRC Press.
- [3] A.T. Duong, et al. (2016), "Achieving $ZT=2.2$ with Bi-doped n-type SnSe single crystals", *Nat. Commun.*, **7**, pp.1-6.
- [4] L. Yang, et al. (2015), "High-performance thermoelectric Cu_2Se nanoplates through nanostructure engineering", *Nano Energy*, **16**, pp.367-374.
- [5] H.Y. Lv, et al. (2013), "Optimized thermoelectric performance of Bi_2Te_3 nanowires", *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(23), pp.6831-6838.
- [6] S. Chen, et al. (2015), "A high performance Ag alloyed nano-scale n-type Bi_2Te_3 based thermoelectric material", *Mater. Today Proc.*, **2**(2), pp.610-619.
- [7] W.H. Shin, et al. (2018), "Enhancing thermoelectric performances of bismuth antimony telluride via synergistic combination of multiscale structuring and band alignment by FeTe_2 incorporation", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**(4), pp.3689-3698.
- [8] O. Yamashita, et al. (2003), "Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit", *J. Appl. Phys.*, **93**(1), pp.368-374.
- [9] M.K. Han, et al. (2011), "Formation of Cu nanoparticles in layered Bi_2Te_3 and their effect on ZT enhancement", *J. Mater. Chem.*, **21**(30), pp.11365-11370.
- [10] S. Wang, et al. (2013) "Metal nanoparticle decorated n-type Bi_2Te_3 -based materials with enhanced thermoelectric performances", *Nanotechnology*, **24**(28), DOI: 10.1088/0957-4484/24/28/285702.

- [11] L.D. Zhao, et al. (2014), "Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals", *Nature*, **508**(7496), pp.373-377.
- [12] B. Zhong, et al. (2014), "High superionic conduction arising from aligned large lamellae and large figure of merit in bulk $\text{Cu}_{1.94}\text{Al}_{0.02}\text{Se}$ ", *Appl. Phys. Lett.*, **105**(12), pp.1-4.
- [13] M. Li, et al. (2018), "Ultra-high thermoelectric performance in graphene incorporated Cu_2Se : Role of mismatching phonon modes", *Nano Energy*, **53**, pp.993-1002.
- [14] L. Zhao, et al. (2017), "Significant enhancement of figure-of-merit in carbon-reinforced Cu_2Se nanocrystalline solids", *Nano Energy*, **41**, pp.164-171.
- [15] S. Butt, et al. (2016), "Enhanced thermoelectricity in high-temperature β -phase copper(I) selenides embedded with Cu_2Te nanoclusters", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**(24), pp.15196-15204.
- [16] C. Zhou, et al. (2018), "High-performance n-type PbSe- Cu_2Se thermoelectrics through conduction band engineering and phonon softening", *J. Am. Chem. Soc.*, **140**(45), pp.1535-1554.
- [17] J. Yu, et al. (2018), "Unique role of refractory Ta alloying in enhancing the figure of merit of NbFeSb thermoelectric materials", *Adv. Energy Mater.*, **8**(1), pp.1-8.
- [18] H. Zhu, et al. (2019), "Discovery of TaFeSb-based half-Heuslers with high thermoelectric performance", *Nat. Commun.*, **10**(1), pp.1-8.
- [19] R. Funahashi, et al. (2000), "Oxide single crystal with high thermoelectric performance in air", *J. J. Appl. Phys.*, **39**(11B), <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.39.L1127/pdf>.
- [20] J. Wei, et al. (2020), "Review of current high-ZT thermoelectric materials", *J. Mater. Sci.*, **55**(27), pp.12642-12704.
- [21] C.L. Condon, et al. (2006), "Thermoelectric properties and microstructure of Mg_3Sb_2 ", *J. Solid State Chem.*, **179**(8), pp.2252-2257.
- [22] X. Shi, et al. (2019), "Extraordinary n-type Mg_3SbBi thermoelectrics enabled by yttrium doping", *Adv. Mater.*, **31**(36), pp.1-8.
- [23] J. Zhang, et al. (2017), "Discovery of high-performance low-cost n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands", *Nat. Commun.*, **8**, pp.1-8.
- [24] H. Tamaki, et al. (2016), "Isotropic conduction network and defect chemistry in $\text{Mg}_{3+x}\text{Sb}_2$ -based layered zintl compounds with high thermoelectric performance", *Adv. Mater.*, **28**(46), pp.10182-10187.
- [25] Y. Wang, et al. (2019), "Enhanced thermoelectric properties of n-type Mg_3Sb_2 by excess magnesium and tellurium doping", *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, **216**(6), pp.1-6.
- [26] X. Chen, et al. (2018), "Extraordinary thermoelectric performance in n-type manganese doped Mg_3Sb_2 zintl: High band degeneracy, tuned carrier scattering mechanism and hierarchical microstructure", *Nano Energy*, **52**, pp.246-255.
- [27] J.I. Tani, H. Ishikawa (2020), "Thermoelectric properties of Te-doped Mg_3Sb_2 synthesized by spark plasma sintering", *Phys. B Condens. Matter*, **588**, DOI: 10.1016/j.physb.2020.412173.
- [28] Z. Ren, et al. (2018), "Significantly enhanced thermoelectric properties of p-type Mg_3Sb_2 via co-doping of Na and Zn", *Acta Mater.*, **143**, pp.265-271.
- [29] W. Zhu, et al. (2022), "Enhanced thermoelectric performance of indium-doped n-type Mg_3Sb_2 -based materials synthesized by rapid induction melting", *J. Electron. Mater.*, **51**(4), pp.1591-1596.
- [30] Y. Wang, et al. (2022), "High thermoelectric performance of nanostructured Mg_3Sb_2 on synergistic Te-doping and Mg/Y interstitial", *J. Mater. Sci.*, **57**(5), pp.3183-3192.
- [31] S. Ohno, et al. (2018), "Phase boundary mapping to obtain n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectrics phase boundary mapping to obtain n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectrics", *Joule*, **2**(1), pp.1-14.