

中图分类号: TG147
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2023) 05-0397-17
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2023.05.003



SiGe 合金综述：最新的研究进展及热电性能优化策略

余锦¹, 赖华俊², 施润泽¹, 彭英³, 苗蕾⁴

¹ 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 广西 桂林 541004

² 广西科学院, 南宁 530007

³ 桂林电子科技大学 信息与通信学院, 广西 桂林 541004

⁴ 广西大学 物理科学与工程学院, 南宁 530004

摘要: 硅锗 (SiGe) 合金作为代表性中高温热电材料, 在太空探测航天器的辅助电源上, 已经获得了较为广泛的应用。SiGe 合金具备结构稳定、元素丰富、无毒、耐高温、易于工业集成等显著优势, 但较低的热电性能限制了 SiGe 合金的实际应用与推广。基于此, 本文综述了 SiGe 基热电材料在电、热两方面的协同优化策略, 以及相关最新研究进展。在电学方面, 揭示了调制掺杂、能量过滤机制等优化策略对提高 SiGe 合金的功率因子的重要性; 在热学方面, 详细回顾了降低 SiGe 合金晶格热导率的诸多策略, 包括纳米结构化、SiGe-金属硅化物/硅化物复合以及 SiGe-氧化物复合策略, 并比较了不同优化策略对晶格热导率的降低效果。通过电热输运参数的协同优化, p 型和 n 型 SiGe 基热电材料的 zT 值分别达到了 1.81 (1100 K) 和 1.7 (1173 K), 为当前文献报道的最高值。本文对于 SiGe 块体材料的热电性能的进一步优化提供了一定的参考。

关键词: 硅锗合金; 热电性能; 优化策略; 功率因子; 晶格热导率

Review of SiGe Alloys: Latest Research Progress and Optimization Strategies for Thermoelectric Properties

YU Jin¹, LAI Hua-Jun², SHI Run-Ze¹, PENG Ying³, MIAO Lei⁴

收稿日期: 2023-07-10

收到修改稿日期: 2023-09-02

第一作者: 余锦(1995-), 男, 福建福州人, 硕士研究生。E-mail: 924903778@qq.com。

通信作者: 苗蕾(1972-), 女, 辽宁锦州人, 二级教授。E-mail: miaolei@gxu.edu.cn。

¹*School of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*

²*Guangxi Academy of Science, Nanning 530007, China*

³*School of Information and Communication, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China*

⁴*School of Physical Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China*

Abstract: Silicon-germanium (SiGe) alloy, as a representative medium and high temperature thermoelectric material, has been widely applied in auxiliary power supply of space exploration spacecraft. SiGe alloy has significant advantages such as stable structure, rich elements, non-toxic, high-temperature resistance, and easy industrial integration. However, the lower thermoelectric performance limits the practical application and promotion of SiGe alloys. Based on above, this article comprehensively describes the collaborative optimization strategies of SiGe alloys in both electrical and thermal properties, as well as relevant latest research progress. In terms of electrical properties, the importance of modulation doping and energy filtering mechanism to improve the power factor of SiGe alloys was revealed; In terms of thermal properties, a detailed review was conducted on the strategies for reducing lattice thermal conductivity of SiGe alloys, including nanostructure, SiGe-metal silicide/silicide composite, and SiGe-oxide composite strategies. And the effects of different optimization strategies on reducing lattice thermal conductivity were compared. Through collaborative optimization of electrical and thermal transport parameters, the zT values of p-type and n-type SiGe-based thermoelectric materials reached 1.81 (1100 K) and 1.7 (1173 K), respectively, which are the highest values reported in current research. This article provides a certain reference for further optimization of the thermoelectric properties of SiGe bulk materials.

Keywords: SiGe alloy; Thermoelectric performance; Optimization strategies; Power factor; Lattice thermal conductivity;

当前, 全球面临能源短缺、环境污染等严重问题, 能源的回收再利用刻不容缓^[1-3]。作为自然界中存在最广泛的能量形式之一, 热能通常存在于化石燃料不完全燃烧、工业排放、交通运输、地热以及人体体温等场景中, 是一种极具潜力的能量回收来源。热电 (Thermoelectric) 转换技术能够通过塞贝克 (Seebeck) 效应将热能直接转换为电能^[4]。与传统能量回收技术相比, 热电转换器件具有尺寸小、服役寿命长、无相对运动、无污染等显著优势, 是一种符合时代背景的能源回收技术, 具有极高的应用潜力。然而, 较低的热-电能量转换效率极大地限制了该技术的推广与应用^[5-7]。

最大热电转换效率可用公式 (1) 表示^[5]:

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{(1 + zT_{\text{avg}})^{1/2} - 1}{(1 + zT_{\text{avg}})^{1/2} + T_c/T_h} \quad (1)$$

其中: η_{\max} 表示最大热-电转换效率; T_h 为热端温度; T_c 为冷端温度; zT_{avg} 为其组成材料在相应温度区间的平均无量纲热电优值 (zT)。从式 (1) 可知, 热-电转换效率与热电材料的 zT 值成正比相关性, 其可以表示为^[6]:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_t} \cdot T = \frac{PF}{\kappa_c + \kappa_l + \kappa_b} \cdot T \quad (2)$$

zT 值的大小是衡量材料热电性能好坏的本征属性。其中： S 为塞贝克系数； σ 为电导率； $PF = S^2 \sigma$ 为功率因子； T 为绝对温度； κ_t 为总热导率， κ_t 又分为三个部分，分别是载流子热导率 κ_c ，晶格热导率 κ_l 以及双极热导率 κ_b 。从式 (2) 可知，要想获得高 zT 值，必须要同时获得高的塞贝克系数与电导率以及低的热导率。然而， S 、 σ 和 κ_c 等物理参数通过载流子浓度互相关联、紧密耦合，难以单独调控；相对而言， κ_l 较为独立，可通过引入各种尺度的缺陷散射声子来降低，但往往也会影响载流子的传输，进而影响 S 和 σ ，不利于提升 zT 值。因此，如何协同优化 S 、 σ 和 κ_t 是提升热电性能的关键问题。

近年来，热电材料的研究主要集中于 Bi_2Te_3 [8, 9]、 PbTe [10-12]、 GeTe [13-14]、镁基和硫属类液态材料等 [15]。尽管这些材料的热电性能优良 ($zT=1 \sim 2.8$)，但其组成元素大部分有剧毒，且在地壳中含量稀少、开采运输成本昂贵；抑或材料不稳定，不适用于长时间服役，无法胜任未来绿色能源回收与环境的可持续发展。相比之下，硅 (Si) 元素价格低廉、无毒环保，具有出色的化学稳定性和成熟的产业链基础，因此 Si 基材料在热电领域备受关注 [16-18]。Si 基材料通常为面心立方 (Face-centered Cubic) 结构，相邻原子之间通过共价键结合，通常具有良好的结晶性，因此具有较大的 PF ($5 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$)，但同时也具有过高的本征热导率 ($150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)，因此单晶 Si 的 zT 值在 1100 K 时不到 0.2 [18, 19]。随后，Steel 和 Rosi 等人发现通过形成 SiGe 固溶合金的方式引入大量点缺陷，可以散射高频声子 [17]，从而大幅降低晶格热导率，使热电性能得到显著增强。在 $900 \sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，p、n 型 SiGe 的 zT 值分别被提升至 0.65 [20] 和 1 [21]，因此 SiGe 合金成为了相关热电研究和应用的首选材料。在上个世纪，美国 NASA 利用 SiGe 合金制备了放射性同位素热电发电机 (RTG) [6]，并用做太空探测航天器的辅助电源。然而，由于其晶格热导率仍相对较高，导致 SiGe 合金的热电性能难以进一步提升。随着科技发展与环境形势的日益严峻，较低的热电性能已无法满足实际应用。因此，迫切需要寻找提高 SiGe 基热电材料性能的新途径。

基于以上问题，研究人员提出了许多不同的手段来改善块体 SiGe 合金的热电性能。例如，通过调控载流子输运行为提高功率因子；通过纳米结构化 [31, 32]、SiGe-金属硅化物/硅化物复合 [29, 33-35] 以及 SiGe-氧化物复合材料 [30, 36-38]，构建多尺度声子散射机制，以进一步降低 SiGe 合金的晶格热导率。

本文详细综述了当前 SiGe 基块体热电材料的最新研究进展，介绍了热电转换技术以及 SiGe 基热电材料当前所面临的研究难点，同时给出了 SiGe 合金的基本物理特性；在此基础上，详细梳理了当前 SiGe 块体热电材料在功率因子与晶格热导率两方面的优化策略，并讨论了不同的优化策略对于 SiGe 合金热电性能的影响机理；最后，对 SiGe 块体热电材料的研究现状进行总结，并展望未来的发展方向。

1 SiGe 合金基本物理性质

SiGe 合金是无限固溶体，其中 Si 元素和 Ge 元素可以任意比例互溶，通常表示为 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ($x = 0 \sim 100\%$)，其中 $x = 0 \sim 100\%$ ，其相图如图 1 所示。通常情况下 SiGe 合金为类金刚石结构 (Fd3m)，属面心立方 (FCC) 晶系，其晶格常数 $a_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x}$ 满足 Vegard 法则：

$$\alpha_{\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x} = \alpha_{\text{Si}} + x(\alpha_{\text{Ge}} - \alpha_{\text{Si}}) \quad (3)$$

其中, x 为锗的摩尔质量分数, α 为晶格常数。Si 的晶格常数 α_{Si} 为 0.543 nm, α_{Ge} 为 0.556 nm, 晶格失配度约 4.2%^[39]。

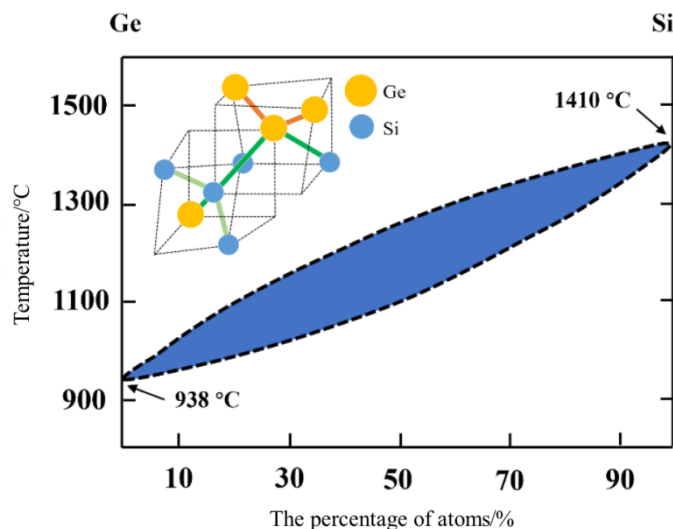
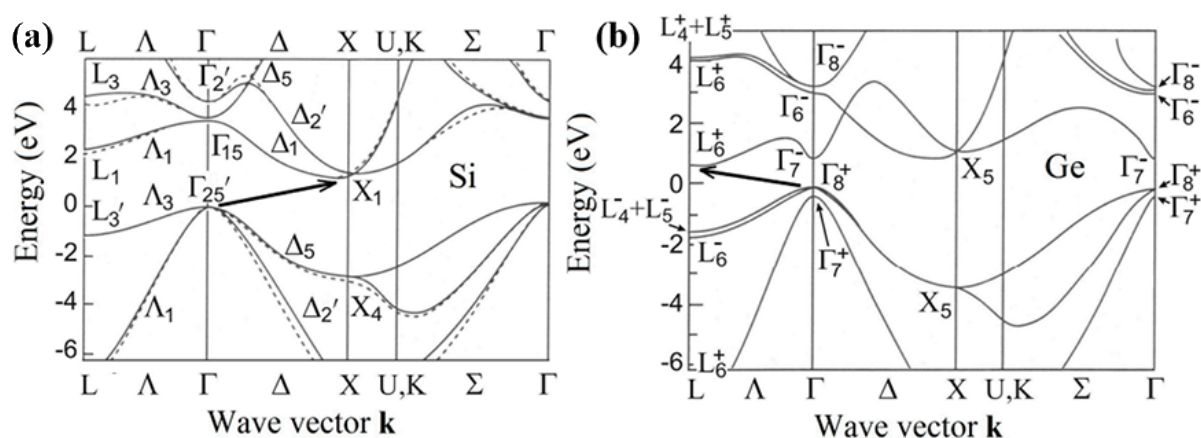


图 1 Ge-Si 二元相图; 插图: SiGe 合金的局部原子结构^[39-40]。

Figure 1 Ge-Si binary phase diagram; illustration: local atomic structure of SiGe alloy^[39-40].

随着 Si、Ge 两种元素组分的变化, SiGe 合金的诸多物性也随之变化, 例如密度、晶格常数、熔点、相图和热电性能等^[39]。值得注意的是, SiGe 合金是一种典型的无序材料, 其原子间的键长和键角随组分变化, 如图 1 插图所示。Si 和 Ge 单质的热导率均较大, 但形成固溶体后, 热导率会大幅下降, 这与结构的无序性密切相关^[40], 因此可以获得远高于 Si 和 Ge 单质的热电性能。研究表明, 当 Ge 的比例达到 40%, 热导率可获极小值^[17]; 当 Ge 的比例达到 15%, 塞贝克系数可获得极大值^[41]。当前, 多 Si 少 Ge 的比例受到科研人员的青睐, 主要因为多 Si 组分具有较高的熔点, 且多数掺杂元素在 Si 中的固溶度更大, 更容易制备重掺杂的高热电性能半导体; 同时 Ge 元素价格昂贵, Si 的成本较低。最终, 在平衡成本与性能之间, $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 的使用情况最普遍, 其次也有少数的研究采用 $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}$ 和 $\text{Si}_{90}\text{Ge}_{10}$ 的比例。

通常, 面心立方结构的 SiGe 合金为间接带隙半导体, 其导带底与价带顶不在同一位置^[42]。对于单质而言, 在简约布里渊区, Si 的导带底沿 $\langle 100 \rangle$ 方向, 有 6 个等效能谷; Ge 的导带底沿 $\langle 111 \rangle$ 方向, 有 8 个等效能谷, 但仅有一半在简约布里渊区内, 因此只有 4 个等效能谷, 单质 Si 与 Ge 的能带结构分别如图 2 (a) 与 (b) 所示。在室温下, Si 的禁带宽度约为 1.12 eV, Ge 的禁带宽度约为 0.67 eV^[43]。因此, SiGe 合金的禁带宽度介于 Si 和 Ge 之间, 这表明通过形成固溶体的方式可使禁带宽度减小。然而, 由于能带结构的复杂性, SiGe 合金的带隙并不随 Ge 含量的变化而呈线性改变^[43, 44]。研究表明, 以 $\text{Si}_{85}\text{Ge}_{15}$ 为界限, 当 Si 含量更多时, SiGe 合金的能带结构与 Si 类似, 反之则与 Ge 类似^[45]。

图 2 能带结构^[43]: (a) Si 单质; (b) Ge 单质。Figure 2 Band structure^[43]: (a) Si; (b) Ge.

2 提高功率因子 (PF)

SiGe 基热电器件的输出功率取决于功率因子的大小, 优化提升 SiGe 合金的功率因子具有较大的实际意义。从表达式 $PF = S^2 \sigma$ 中可知, 功率因子正比于塞贝克系数的平方与电导率, 更深层次而言, 涉及到载流子浓度、迁移率以及输运机制的调控^[46]。SiGe 合金的结构与 Si 类似, 杂质元素通常以替位形式进入晶格, 从而引入电荷载流子。目前仅有 IIIA 族元素^[23, 47]和 VA 族元素^[48, 49]能够作为浅能级杂质进行替位掺杂。通常, p 型杂质包含价电子数为 3 的 IIIA 族元素 (如硼、铝、镓、铟等), n 型杂质包含价电子数为 5 的 VA 族元素 (如磷、砷、锑等)。目前常见的 p 型和 n 型材料的掺杂元素分别为硼 (B) 和磷 (P)。研究表明, 当载流子浓度范围为 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 时可获得最优热电性能^[50]。然而, 受杂质元素固溶度所限, 载流子浓度难以进一步提高。因此, 研究人员提出了调制掺杂、能量过滤机制等策略协同优化载流子浓度与迁移率, 以此提高功率因子。

2.1 调制掺杂

通俗来讲, 调制掺杂可以理解为非均匀掺杂。通常由掺杂浓度较高的纳米第二相作为载流子供体, 电荷载流子从客体第二相溢出到基体中, 在引入更多载流子的同时避免了杂质原子对电荷传输产生的库伦散射作用 (降低迁移率), 从而实现电导率的提升, 如图 3 (a) 和图 3 (b) 所示。当杂质原子电离时, 电子或空穴从第二相流向 SiGe 基体, 由于额外的杂质原子位于纳米相内部, 因此载流子传输时受到电离杂质的散射作用减弱, 从而增大了载流子迁移率^[27, 51], 提高了电导率。同时总体上载流子浓度变化不明显, 使得塞贝克系数的绝对值得以维持, 最终显著增强功率因子。近年来, 通过调制掺杂策略优化 SiGe 合金热电性能的工作层出不穷。Yu 等人^[26]以 $\text{Si}_{95}\text{Ge}_5$ 合金为基体, 以掺杂材料 $\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}\text{P}_3$ 为第二相, 采用机械合金化和热压烧结工艺, 制备了 n 型 $(\text{Si}_{95}\text{Ge}_5)_{0.65}(\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}\text{P}_3)_{0.35}$ 纳米复合材料。与均匀掺杂样品 $\text{Si}_{86.25}\text{Ge}_{13.75}\text{P}_{1.05}$ 相比, 调制掺杂样品的载流子迁移率提高了 50%, 使得电导率提高 54%。由于载流子浓度几乎不变, 塞贝克系数未曾恶化, 因此材料功率因子得到显著提升。此外, 两相之间的界面强化了对声子的散射作用, 使得复合样品维持较低的热导率。如图 3 (c) 所示, 在 900 °C 时调制掺杂样品的 zT 值达到 1.3, 较均匀掺杂样品提高了 30%。Mona Zebarjadi

等人^[27]采用相同的方法制备了 p 型 $(\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20})_{0.7}(\text{Si}_{100}\text{B}_5)_{0.3}$ 纳米复合样品, 其功率因子与等效均匀掺杂的样品 $\text{Si}_{84}\text{Ge}_{16}\text{B}_{1.5}$ 相比, 显著提高了 40%, 这同样归因于载流子迁移率的提高, 如图 3 (d) 所示。

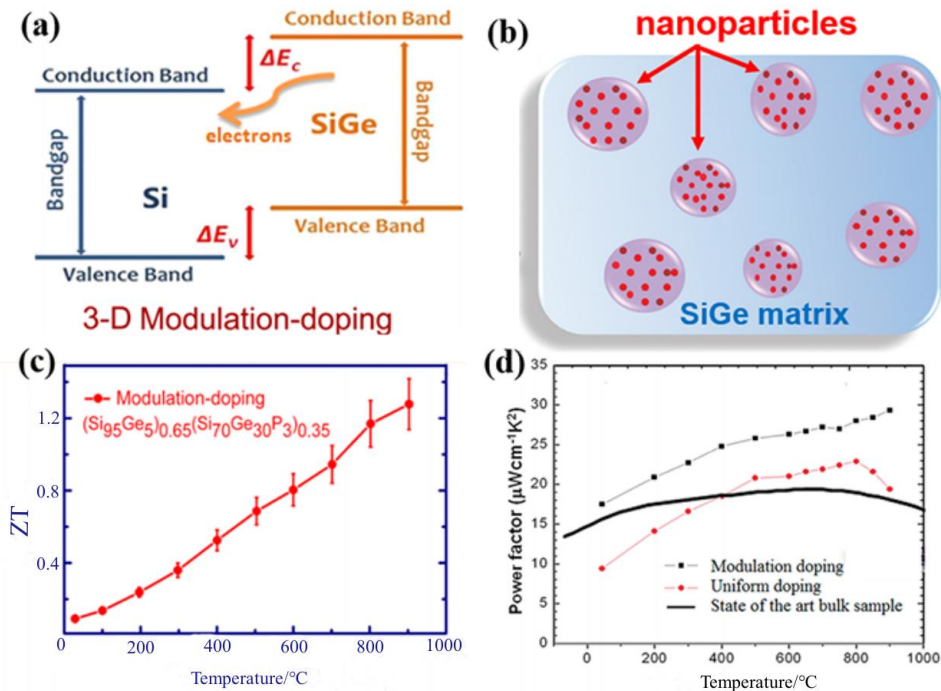


图 3 调制掺杂策略:(a),(b) 调制掺杂机制图^[26-27]; (c) 样品 $(\text{Si}_{95}\text{Ge}_5)_{0.65}(\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}\text{P}_3)_{0.35}$ 的 zT 值随温度的变化关系^[26]; (d) $(\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20})_{0.7}(\text{Si}_{100}\text{B}_5)_{0.3}$ 与等效均匀掺杂样品的功率因子随温度的变化关系^[27]。

Figure 3 Modulation doping strategy: (a) and (b) mechanical diagram of modulation doping^[26-27]; (c) the temperature dependence of zT value of sample $(\text{Si}_{95}\text{Ge}_5)_{0.65}(\text{Si}_{70}\text{Ge}_{30}\text{P}_3)_{0.35}$ ^[26]; (d) the temperature dependence of power factor of $(\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20})_{0.7}(\text{Si}_{100}\text{B}_5)_{0.3}$ and equivalent sample of uniform doping^[27].

2.2 能量过滤

能量过滤是调控载流子传输机制的常见策略。该机制通过引入界面势垒^[52], 对不同能量的载流子进行过滤。这表现为在金属-半导体界面处形成的能带弯曲, 形成具有正界面电位 ($+V_e$) 的肖特基接触或具有负电位 ($-V_e$) 的欧姆接触。理论研究表明^[53], 这些由能带弯曲形成的势差, 改变了载流子特征能量依赖的散射弛豫时间 (该时间与散射能量成正比), 导致低能量载流子被散射。因此, 由电荷载流子的平均总能量决定的塞贝克系数可以得到增强^[53], 从而提升功率因子。如图 4(a)、图 4(b)所示, 当电子或空穴通过势垒时, 该势垒允许高能量的载流子通过, 而低能量的载流子则被阻挡^[28]。Sajid Ahmad 等人^[29]通过复合 Y_2O_3 的方式在 p 型 SiGe 基体内原位生成 YSi_2 , 引入 SiGe- YSi_2 共格界面形成能量过滤, 构建的肖特基势垒仅为 0.32 eV, 耗尽层为 0.16 nm, 降低载流子浓度的同时, 载流子迁移率保持不变。因此, 塞贝克系数绝对值得到显著提升, 而电导率仅轻微降低。最终, 在 1100 K, 功率因子达到 $3.9 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$, 提高了 10% 左右。然而, 该作者采用相同的工艺制备的 p 型 SiGe- TiO_2 纳米复合材料中^[30], SiGe- TiO_2 共格界面的肖特基势垒高达 0.82 eV, 是 SiGe- YSi_2 能量势垒的 2.6 倍, 较高的势垒阻碍了载流子的传输, 使得载流子浓度急剧下降, 因此导致复合样品的

电导率的降幅,超过了塞贝克系数的增幅。最终,功率因子并未增强。该结果表明虽然在 SiGe 基体中发生了能量过滤效应,但是只有低能量势垒才有可能增强 SiGe 合金的功率因子;反之,会导致功率因子的降低。最近,我们团队报道了 p 型 SiGe-TaC 纳米复合的优化策略^[54]。其中, SiGe-TaC 能量势垒仅为 0.31 eV,这有益于高能载流子的传输,通过协同优化塞贝克系数与电导率,最高功率因子在 873 K 达到 $2.92 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$,相比于非复合样品,提高了 11%左右。综上可知,引入能量过滤机制是提高 SiGe 基热电材料功率因子的有效策略,关键在于纳米第二相与 SiGe 基体之间的功函数差值与界面状态。

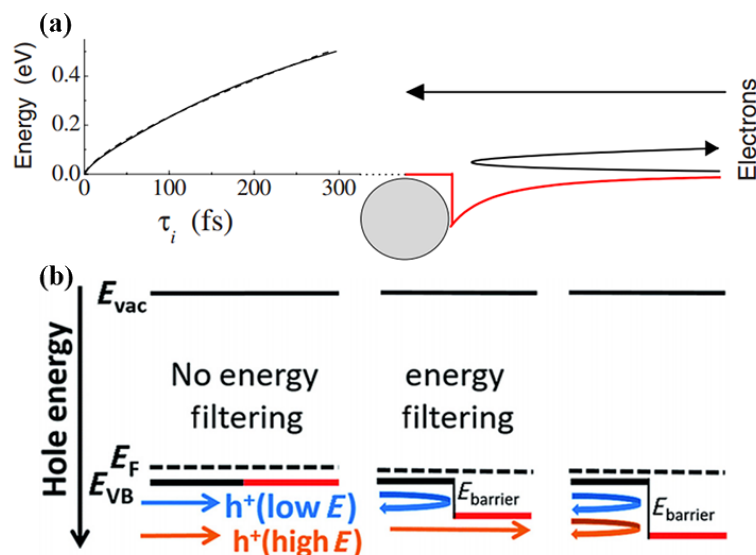


图 4 能量过滤机制:(a)电子^[52]; (b)空穴^[53]。

Figure 4 Energy filtering mechanisms: (a) electrons^[52]; (b) holes^[53].

3 降低晶格热导率(κ_l)

尽管通过 Si 和 Ge 形成固溶体的方式能够大幅度增强对高频短波声子的散射,使热导率从单晶 Si 的 $150 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 降低至 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 合金的 $3.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 左右^[55],但 SiGe 合金的本征晶格热导率仍然高于其他中高温热电材料,如 PbTe ^[10]、 GeTe ^[13]、 AgSbTe ^[56]等,这是导致 SiGe 合金的 zT 值难以进一步提高的主要原因。针对以上问题,研究人员提出了纳米结构化、SiGe-金属硅化物/硅化物复合、SiGe-氧化物复合等策略来降低块体 SiGe 合金材料的晶格热导率,并在实验上证实了这些策略的可行性。

3.1 纳米结构化

通过纳米结构化引入界面散射的方式是降低 SiGe 合金晶格热导率的最有效的方法之一。研究表明,晶界是低频声子的散射中心^[57, 58]。由于载流子与声子平均自由程的显著差异,室温下声子的平均自由程为 $200 \sim 300 \text{ nm}$,载流子的平均自由程低于 5 nm ,因此大量的纳米晶界在阻碍声子传热的同时,理论上对载流子的传输难以产生较大影响^[59, 60]。因此,可以减弱由界面散射导致的功率因子降低的负面影响。当前,纳米结构块体材料通常是采用机械合金化(球磨法)结合热压烧结或者放

电等离子烧结工艺制备而成。在早期的研究中, 受限于落后的工艺, SiGe 合金的晶粒尺寸大约分布在 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 之间^[61]。后来, 随着技术的发展, 高能球磨制备工艺的应用将 SiGe 合金的平均晶粒尺寸大幅度降低至 $20 \sim 200 \text{ nm}$ ^[31, 62]。晶粒尺寸的急剧减小, 表明在单位体积内存在着更多的纳米晶界, 这会进一步增强对于低频声

子的散射, 从而降低 SiGe 合金的晶格热导率。例如, Giri Joshi 等人将 p 型 SiGe 块体的平均晶粒尺寸控制在 20 nm , 如图 5 (a) 与图 5 (b) 所示, 从而在 850°C 取得 0.95 的最高 zT 值^[31]; Wang 等人将 n 型 SiGe 块体的平均晶粒尺寸控制在 $10 \sim 20 \text{ nm}$, 如图 5 (c) 与图 5 (e) 所示, 在 900°C 将最高 zT 值提高至 1.3 ^[32]。与用于 RTG 的 p、n 型材料相比^[6], 峰值 zT 分别提高了 46% 与 37% 。随着研究的继续深入, Sivaiah bathula 等人继续在单掺硼和磷的基础上, 将 p 型和 n 型 SiGe 合金的 zT 值进一步提高至 1.2 ^[63] 和 1.5 ^[64]。

然而, 晶格热导率的进一步降低并非仅来自于纳米晶界对低频声子的散射作用, 这是因为

晶界的散射对象主要为低频声子, 对中频声子的散射作用较弱。该研究结果表明, 在 p 型和 n 型 SiGe 合金中, 分别存在直径分布在 $25 \sim 200 \text{ nm}$ 的孔隙和平均粒径为 $4 \sim 6 \text{ nm}$ 的 SiP 沉淀物, 均有助于增强对中频声子的散射, 以进一步降低晶格热导率。

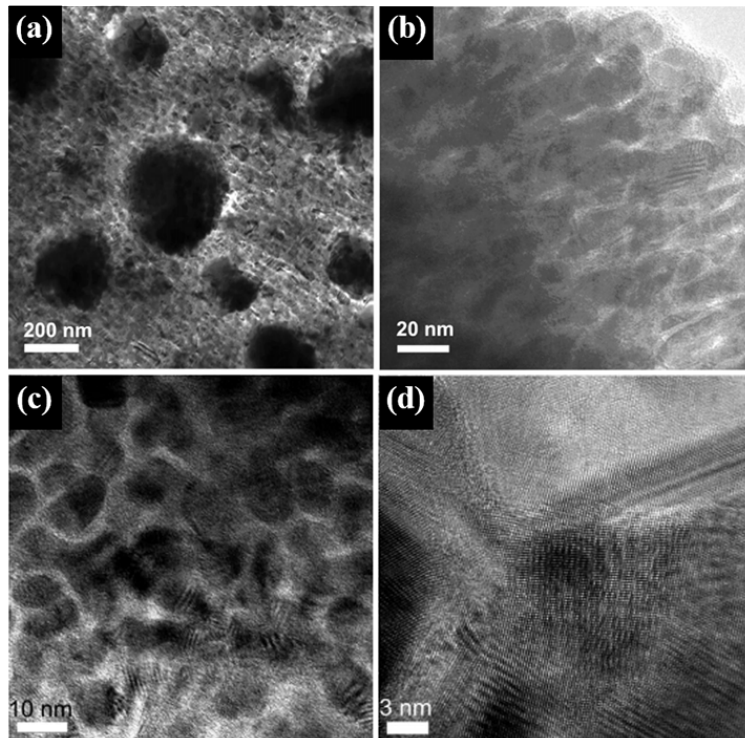


图 5 纳米结构化:(a)(b): p 型 SiGe 块体的纳米结构 TEM 图; (c) (d): n 型 SiGe 块体的纳米结构 TEM 图。

Figure 5 Nanostructure: (a) and (b) the nanostructure TEM images in p-type SiGe bulks^[31]; (c) and (d) the nanostructure TEM images in n-type SiGe bulks^[32].

3.2 SiGe-金属硅化物/硅化物复合优化策略

在纳米结构化的基础上, 研究人员提出在 SiGe 基体内复合纳米粒子的策略来降低晶格热导率。纳米粒子作为额外的声子散射中心, 可增强对中长波声子的散射^[65], 以降低晶格热导率。然而, 纳米粒子同样会阻碍载流子的传输。因此, 如何选择合适的纳米粒子是一个难点。Mingo 等人通过理论计算发现^[66], 在 SiGe 基体内引入金属硅化物是一种有效降低晶格热导率的方法, 这是因为金属硅化物具有与 SiGe 基体相似的晶体结构, 两者在晶格上的匹配所形成的共格或半共格界面, 可在散射声子的同时, 几乎不影响载流子的传输, 如图 6 (a) 所示^[29]。此外, 该研究还指出, 当金属硅化物纳米粒子的粒径分布在 $2 \sim 10 \text{ nm}$ 之间时, 晶格热导率的降低效果最显著, 如图 6 (b) 所示^[66]。

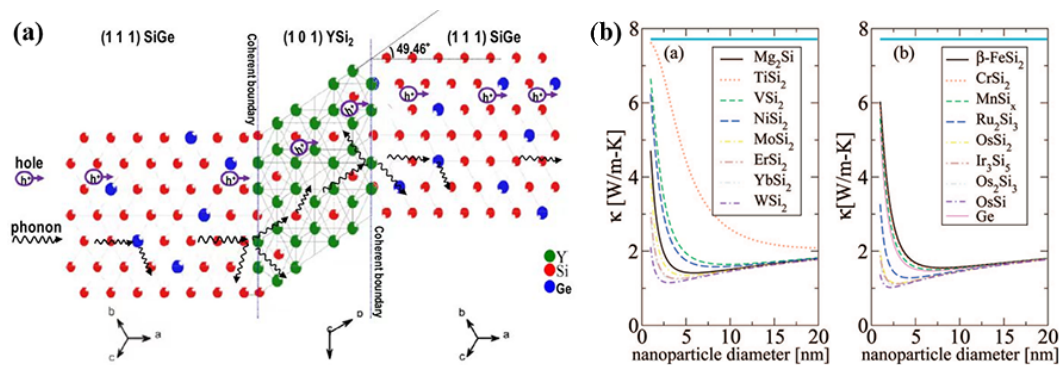


图 6 SiGe-金属硅化物复合策略: (a) SiGe-YSi₂ 共格界面热电调控机制^[29]; (b) 复合不同金属硅化物纳米粒子后的热导率理论计算值^[66]。

Figure 6 SiGe-metal silicide composite strategy: (a) the thermoelectric regulation mechanism of SiGe-YSi₂ coherent interface^[29]; (b) theoretical calculation of thermal conductivity of SiGe alloys composited with different metal silicide nanoparticles^[66].

当前, 多种金属硅化物(包括 FeSi₂^[34]、YSi₂^[29]、Mg₂Si^[35]、WSi₂^[67]、CrSi₂^[68]和 MoSi₂^[33]等)复合已经被证实可以提高 SiGe 合金的热电性能, 如表 1 所示。研究表明, 金属硅化物的引入方式可分为直接复合或间接原位生成。例如, 在当前的研究中, FeSi₂、Mg₂Si 通过直接复合引入; 而 YSi₂ 是来源于合成过程中 Y₂O₃ 分解提供的 Y 与 Si 基体的原位反应生成, MoSi₂ 是通过金属 Mo 与 Si 基体的原位生成。其中, 在 p 型 SiGe 中, Sajid Ahmad 等人报道的 SiGe-YSi₂ 纳米复合材料取得了最优的热电性能, 在 1100 K 的 zT 值达到 1.81^[29]。该实验证实了 SiGe-YSi₂ 共格界面的形成, 结合小尺寸第二相, 可以有效地散射声子, 抑制声子传热。同时, SiGe-YSi₂ 界面之间原子的有序排列, 在载流子传输时能起到能量过滤作用, 从而提升功率因子。因此, 在 1100 K, 获得了 3.9 mW m⁻¹ K⁻² 的高功率因子与 2.38 W m⁻¹ K⁻¹ 的低热导率。在已报道的 n 型 SiGe-金属硅化物复合材料中, SiGe-Mg₂Si 纳米复合材料在 1223 K 取得最大 zT 值为 1.3^[69]。

表 1 SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料的制备工艺、 zT 值、热导率和纳米粒子平均尺寸。

Table 1 Preparation process, zT value, thermal conductivity and average size of nanoparticles in SiGe-metal silicide/silicide composites.

SiGe-metal silicide/silicide composites	N/P type	Preparation processes	Temperature (K)	zT value	Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Average size of nanoparticles (nm)
SiGe-CrSi ₂ ^[68]	p	BM+HP	1173	0.62	2.85	unknown
SiGe-MoSi ₂ ^[33]	p	BM+SPS	973	1.0	3.8	30
SiGe-YSi ₂ ^[29]	p	BM+HP	1000	1.81	2.38	16
SiGe-FeSi ₂ ^[34]	n	BM+HP	1073	1.2	2.8	10
SiGe-Mg ₂ Si ^[35]	n	BM+HP	1223	1.3	2.7	100-400
SiGe-SiC ^[70]	n	BM+SPS	1173	1.7	1.9	60

除了引入金属硅化物, Sivaiah bathula 等人所报道的 n 型 SiGe-SiC 复合材料在 1173 K 将 zT 值大

幅提升至 $1.7^{[70]}$, 显著提高了 n 型 SiGe 的应用潜力。理论上, β -SiC 属立方晶体, 同样满足与 SiGe 基体的晶格匹配条件。通过优化 SiC 的含量, SiGe 合金的热导率在 1173 K 时大幅降低至 $1.9 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 为当前报道的最低值之一。超低的热导率归因于高密度晶界、晶格应变以及 SiC 纳米粒子等不同尺度的微观缺陷对声子的散射作用。由此可知, SiGe-金属硅化物/硅化物复合策略能有效提高 SiGe 合金的热电性能。然而, 当前实验上所取得的 zT 值仍低于理论计算结果, 这表明 SiGe 合金的热电性能仍然存在优化空间。我们认为, 研究人员可能需要在三个方面继续优化:

- (1) 寻找更适当的硅化物纳米粒子;
- (2) 精细优化硅化物纳米粒子的含量;
- (3) 控制硅化物纳米粒子的平均粒径至最佳区间。

3.3 SiGe-氧化物复合优化策略

近年来, 除了 SiGe-金属硅化物/硅化物复合策略, 使用 SiGe-氧化物复合策略也取得良好的进展。当前, 已报道的复合氧化物包括 $\text{SiO}_2^{[37]}$ 、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3^{[71]}$ 、 SiO_2 气凝胶^[71]、 $\text{TiO}_2^{[30]}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3^{[36]}$ 、 $\text{ZrO}_2^{[72]}$ 、 $\text{SrTiO}_3^{[38]}$ 等, 如表 2 所示。与引入金属硅化物类似, 氧化物纳米粒子也可通过直接复合或者间接原位生成引入。例如, B_2O_3 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 SiO_2 气凝胶等是直接复合引入, 而 SiO_2 与 TiO_2 是间接原位生成。图 7 为 SiGe- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - SiO_2 气凝胶复合材料的热电性能调控机理图^[71], 从图中可知, 氧化物纳米粒子作为声子散射中心, 能有效阻碍声子的传输, 降低晶格热导率。然而, 与 SiGe-金属硅化物/硅化物复合所需的晶格匹配不同, 除了 SiO_2 晶体, 多数氧化物与 SiGe 基体的晶体结构差异较大, 因此难以形成共格或半共格界面, 这可能会导致电导率的大幅下降, 从而使功率因子恶化。从已经报道的实验结果可知, 在 p 型 SiGe 中, SiGe- B_2O_3 复合材料取得最优性能, 在 873 K, zT 值达到 $1.47^{[36]}$; 在 n 型 SiGe 中, SiGe- ZrO_2 复合材料在 873 K 取得最高 zT 值, 为 $1.27^{[72]}$ 。无论是 p 型还是 n 型 SiGe, zT 值均显著低于 SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料, 这可能是因为氧化物对 SiGe 合金的导电性有更明显地恶化。

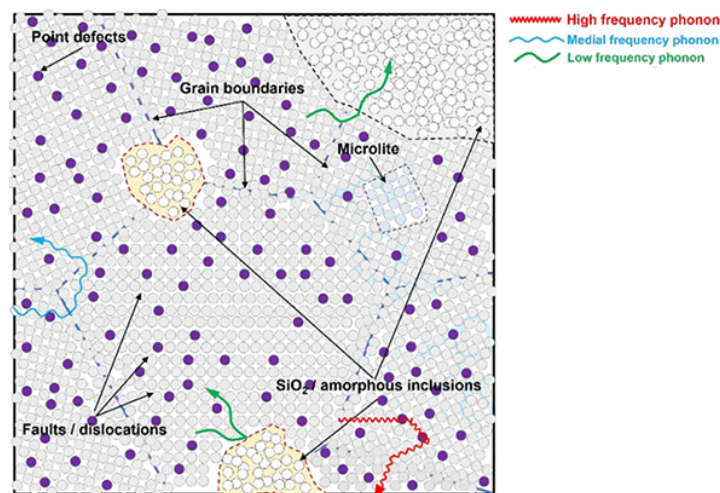


图 7 SiGe- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - SiO_2 气凝胶复合材料的热电性能调控机理图^[71]。

Figure 7 The regulation mechanical diagram of thermoelectric performance in SiGe- $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ - SiO_2 aerogel composite^[71].

尽管如此, 在 SiGe-氧化物复合材料中, 氧化物的分解、与 SiGe 基体的化学反应以及对杂质原子的吸附作用等现象, 在 SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料中未曾观察到。虽然氧化物在常温下通常具有极高的稳定性, 但是由于 SiGe 合金的烧结温度通常高达 1000°C 以上, 因此在高温环境下, 部分氧化物会产生分解, 或者与基体产生化学反应生成杂质相, 这些结构的出现会作用于热电参数, 在一定程度上解耦电声输运。例如, 我们组报道的 p 型 SiGe-B₂O₃^[36]、SiGe-β-Ga₂O₃^[71] 复合策略, 均发现 B₂O₃ 与 β-Ga₂O₃ 的分解现象, 产生的 B 原子与 Ga 原子作为受主杂质, 为 SiGe 基体提供了额外的空穴载流子, 有效弥补了掺杂氧化物对 SiGe 合金导电性能的恶化。在 SiGe-B₂O₃ 复合材料中, 由 B₂O₃ 分解所产生的纳米孔隙作为声子散射中心^[73, 74], 进一步降低了 SiGe 块体的热导率。此外, Wang 等人在 SiGe 基体内引入陶瓷氧化物 SrTiO₃^[38], 观测到 SrTiO₃ 与 SiGe 基体生成的 SiO₂、SrSiO₃ 等杂质相, 纳米杂质相的产生使 SiGe 基体的热导率得到降低。

了解分解与原位反应, 部分氧化物纳米粒子对杂质原子存在物理吸附作用, 适当的吸附作用对载流子浓度的调控, 会在一定程度上解耦塞贝克系数和电导率。例如, 我们组最近报道的 n 型 SiGe-ZrO₂ 纳米复合材料^[72], ZrO₂ 第二相对磷元素具有物理吸附作用, 同时在 SiGe 基体内引入大量的纳米孔, 平均孔径为 300 nm, 纳米孔^[73, 74]与 ZrO₂ 纳米粒子对声子的协同作用, 将热导率降低至 2.34 W m⁻¹ K⁻¹, 而功率因子仅有轻微减小。最终, 在 873 K 时 zT 值达到 1.27。此外, 在 SiGe 复合 SrTiO₃ 实验中也观察到 SrTiO₃ 纳米粒子对磷原子的吸附作用^[38]。尽管 SiGe-氧化物复合策略取得的实际效果弱于 SiGe-金属硅化物/硅化物, 但是许多实验现象如分解、原位反应、吸附作用等, 均有助于解耦电声输运, 这对 SiGe 合金热电性能的进一步优化有较大的参考意义。

表 2 SiGe-氧化物复合材料的制备工艺、 zT 值、热导率及热电性能调控机理。

Table 2 Preparation process, zT value, thermal conductivity and regulation mechanism in SiGe-oxide composites.

SiGe-oxide composites	N/P type	Preparation processes	T (K)	zT value	Thermal conductivity (W m ⁻¹ K ⁻¹)	Regulation Mechanism
SiGe-SiO ₂ ^[37]	p	BM+SPS	1073	0.72	2.92	In-situ generation of SiO ₂
SiGe-β-Ga ₂ O ₃ -SiO ₂ aerogel ^[71]	p	BM+SPS	873	0.9	2.4	Dual oxide doping of Ga ₂ O ₃ and SiO ₂ aerogel
SiGe-TiO ₂ ^[30]	p	BM +HP	1100	1.3	2.9	In-situ generation of TiO ₂
SiGe-B ₂ O ₃ ^[36]	p	BM +SPS	873	1.47	2.5	Decomposition of B ₂ O ₃
SiGe-SrTiO ₃ ^[38]	n	BM + HP	1000	0.91	3.6	Second phase of SiO ₂ and SrSiO ₃
SiGe-ZrO ₂ ^[72]	n	BM + HP	873	1.27	2.34	Adsorption of P atom

4 总结与展望

作为中高温热电材料的代表, SiGe 合金具有经济、稳定、环境友好、易于集成以及成熟的产业链基础等显著优势, 是一种极具潜力的绿色能源回收材料, 在目前“双碳”绿色转型的发展背景下

具有重要的研究意义。本文从热电能量收集角度出发,介绍了 SiGe 合金的基本物理性质,总结了该材料在热电性能提升方面存在的主要问题,并详细综述了目前 SiGe 基材料的热电性能优化策略,包括功率因子的提高和晶格热导率的降低这两个方面。

(1) 在提高功率因子方面,通过构建第二相非均匀掺杂引入调制掺杂模式,在提升电导率的同时抑制赛贝克系数绝对值的下降;以及通过调控界面势垒,利用能量过滤机制提升赛贝克系数等手段,显著优化提高了 SiGe 基热电材料的功率因子;

(2) 在降低晶格热导率方面,采用纳米结构化策略,利用原位生成或直接复合的方式引入金属硅化物/硅化物、氧化物第二相,构建全尺度声子散射结构,有针对性地散射不同频率的声子,大幅度降低晶格热导率;

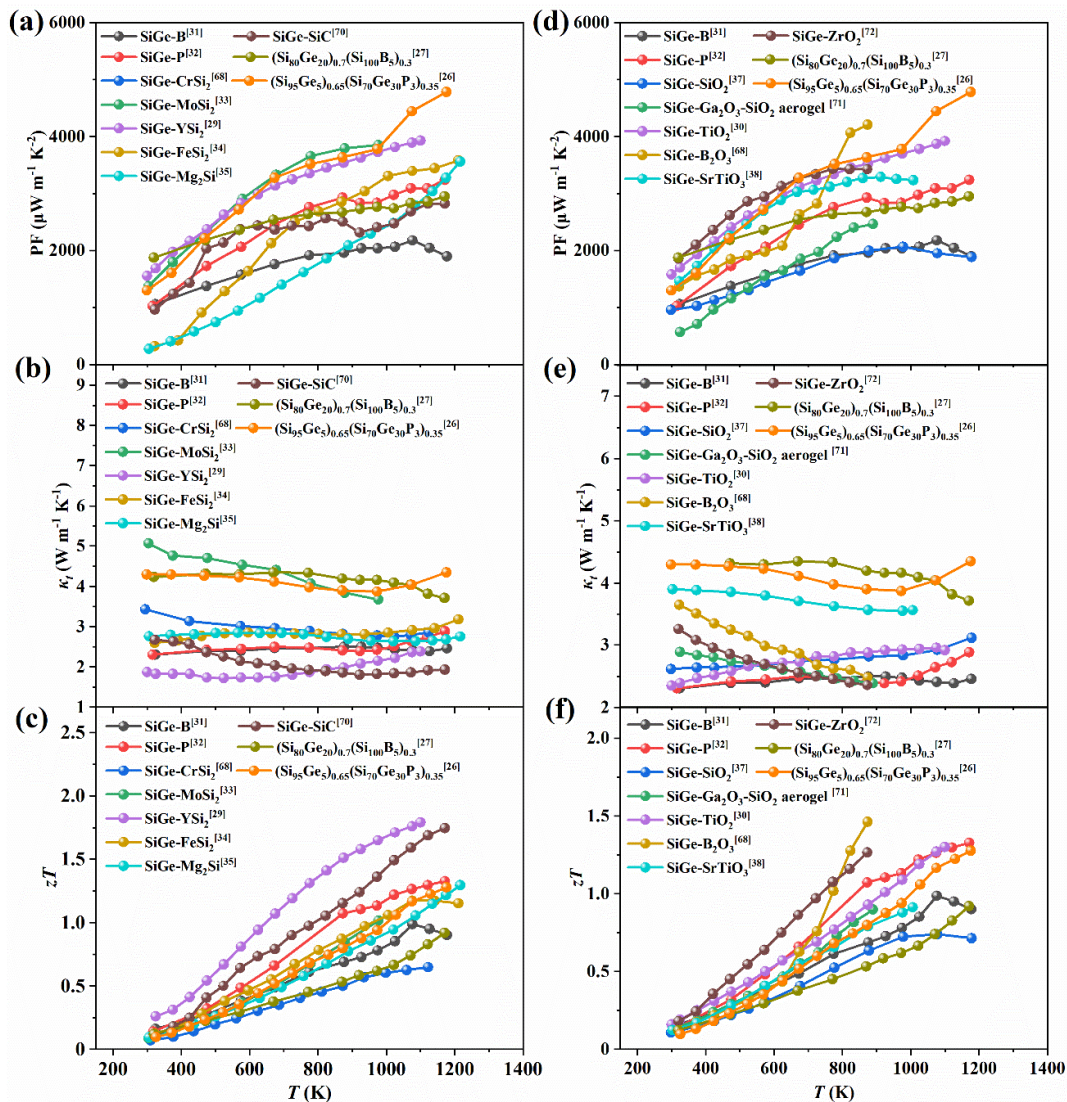


图 8 功率因子、热导率以及 zT 值对比: (a) (b) 和 (c) SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料; (d) (e) 和 (f) SiGe-氧化物复合材料。

Figure 8 The comparison of power factor, thermal conductivity and zT value: (a), (b) and (c) SiGe-metal silicide/silicide composites; (d), (e) and (f) SiGe-oxide composites.

总体而言, SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料展现出更优的热电性能, 这得益于共格/半共格界面对电声运输的协同优化。而在 SiGe-氧化物复合材料中, 氧化物第二相的分解、与 SiGe 基体的化学反应以及对杂质原子的物理吸附等特殊作用, 会形成各种尺度的第二相和界面, 在一定程度上有益于热电参数的解耦, 为 SiGe 合金热电性能的优化提供了参考。

图 8 分别为当前报道的 SiGe-金属硅化物/硅化物和 SiGe-氧化物复合材料的功率因子、热导率以及 zT 值随温度的变化关系。由图可知, 相较于 SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料, 大多数 SiGe-氧化物复合材料呈现较低的 zT 值, 仅复合 B_2O_3 的 SiGe 合金取得较高的热电性能, 在 873 K 达到 1.47, 这归因于 B_2O_3 分解引起 B 的进一步掺杂。在 SiGe-金属硅化物/硅化物复合材料中, p 型 SiGe-YSi₂ 复合材料在 1100 K 取得最高 zT 值, 为 1.81; n 型 SiGe-SiC 复合材料在 1173 K 取得最高 zT 值, 为 1.7。

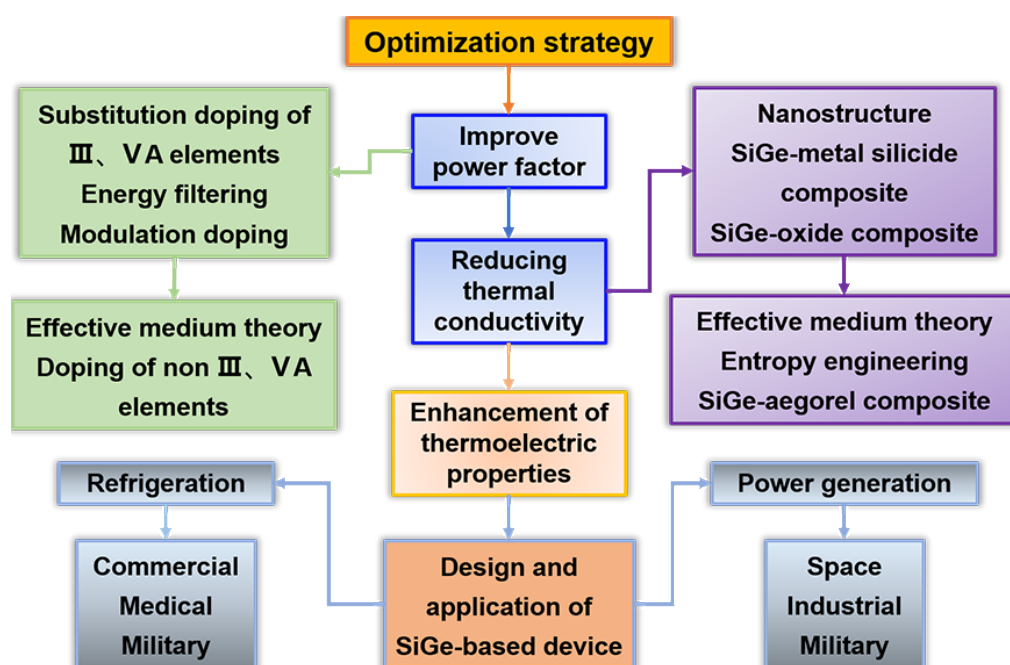


图 9 SiGe 基热电材料的性能优化及热电器件应用。

Figure 9 The performance optimization of SiGe-based thermoelectric materials and application of SiGe-based thermoelectric devices.

与原始 p、n 型 SiGe 合金相比, 以上策略在一定程度上均实现了 SiGe 合金 zT 值的优化, 但 SiGe 纳米复合材料的热电性能仍存在较大的提升空间。如图 9 所示, 针对当前策略存在的不足, 我们对未来 SiGe 基热电材料性能优化的方向提出展望:

(1) 针对复合第二相的含量问题, 可采用有效介质理论量化第二相在 SiGe 基体中的最佳复合量, 进一步增强热电性能, 以提高 SiGe 合金在温差发电、固态制冷等领域的应用潜力。

(2) 针对 SiGe 合金本征热导率过高的问题, 通过增加 SiGe 合金的构型熵进一步降低晶格热导率。SiGe 基热电材料的主要问题在于过高的本征晶格热导率, 这来源于 Si 的优良结晶性。因此, 在锗原子固溶的基础上, 可以尝试通过熵工程选择合适的元素固溶, 进一步提升材料的构型熵, 增加

系统的无序程度, 以此进一步降低 SiGe 合金的晶格热导率。

(3) 气凝胶材料具有高比表面积、高孔隙率等特性, 与 SiGe 复合后有利于产生多尺度的第二相结构, 进而抑制声子传输, 是一种极具潜力的复合材料。在后续工作中可考虑探究气凝胶粉末比表面积对 SiGe 合金的微结构与晶格热导率的影响。

(4) 得益于成熟的半导体微制造工业, 当前针对硅基热电器件的研究大多集中于微热电器件方面 (μ -TEG), 其材料大多为纯 Si。基于实用性考虑, 在后续的研究中可考虑设计与研究块体 SiGe 复合材料热电器件。我们认为在未来 SiGe 基热电器件能够广泛应用于航空航天、规模化工业、军事、医疗卫生等关键领域。

参考文献

- [1] 张光寅. 能源危机与对策 [J]. 科学中国人, 2003, 8: 2.
- [2] 顾明国. 基于生态环境可持续发展的绿色物流实施管理策略研究 [J]. 环境工程, 2013, 000 (006): 36-38.
- [3] KALAIR A, ABAS N, SALEEM M S, et al. Role of energy storage systems in energy transition from fossil fuels to renewables [J]. Energy Storage, 2020, 3 (1).
- [4] DISALVO F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285 (5428): 703-706.
- [5] COLE T. Thermoelectric energy conversion with solid electrolytes [J]. Science, 1983, 221 (4614): 915-920.
- [6] TRITT T, ROWE D. Thermoelectrics handbook: macro to nano [J]. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, 2005.
- [7] ALAM H, RAMAKRISHNA S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials [J]. Nano energy, 2013, 2 (2): 190-212.
- [8] JI X, HE J, SU Z, et al. Improved thermoelectric performance in polycrystalline p-type Bi_2Te_3 via an alkali metal salt hydrothermal nanocoating treatment approach [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104 (3): 034907.
- [9] YANG L, CHEN Z G, HONG M, et al. Enhanced thermoelectric performance of nanostructured Bi_2Te_3 through significant phonon scattering [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7 (42): 23694-23699.
- [10] PEI Y, LENSCH-FALK J, TOBERER E S, et al. High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag_2Te precipitates and La doping [J]. Advanced Functional Materials, 2011, 21 (2): 241-249.
- [11] JIA B, HUANG Y, WANG Y, et al. Realizing high thermoelectric performance in non-nanostructured n-type PbTe [J]. Energy & environmental science: EES, 2022, 15 (5): 1920-1929.
- [12] FU T, YUE X, WU H, et al. Enhanced thermoelectric performance of PbTe bulk materials with figure of merit $zT > 2$ by multi-functional alloying [J]. Journal of Materiomics, 2016, 2 (2): 141-149.
- [13] LIU Z, SUN J, MAO J, et al. Phase-transition temperature suppression to achieve cubic GeTe and high thermoelectric performance by Bi and Mn codoping [J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2018, 115 (21): 5332-5337.
- [14] XING T, ZHU C, SONG Q, et al. Ultralow lattice thermal conductivity and superhigh thermoelectric figure-of-merit in (Mg, Bi) co-doped GeTe [J]. Advanced Materials, 2021, 33 (17): 2008773.
- [15] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices[J]. chemical reviews, 2020, 120 (15).
- [16] NEWMAN L C. A review of the growth and structure of thin films of germanium and silicon [J]. 1964, 14 (9): 129-138.

- [17] STEELE M C, ROSI F D. Thermal conductivity and thermoelectric power of germanium-silicon alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1958, 29 (11): 1517-1520.
- [18] GERARD G, MERCE P, ALEX M, et al. Silicon-based nanostructures for integrated thermoelectric generators [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018, 51: 423001.
- [19] A R H, B W H A, A F T, et al. Thermoelectric properties of silicon and recycled silicon sawing waste [J]. *Journal of Materiomics*, 2019, 5(1): 15-33.
- [20] CRONIN, B., VINING, et al. Thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1991, 69 (8): 4333-4340.
- [21] VINING, CRONIN B. A Model for the high temperature transport properties of heavily doped p-type silicon-germanium alloys [J]. *Mrs Proceedings*, 1991, 234: 95.
- [22] COOK B A, HARRINGA J L, HAN S H, et al. $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ thermoelectric alloys prepared with GaP additions [J]. *Journal of Applied Physics*, 1995, 78 (9): 5474-5480.
- [23] MUTHUSAMY O, SINGH S, HIRATA K, et al. Synergetic enhancement of the power factor and suppression of lattice thermal conductivity via electronic structure modification and nanostructuring on a Ni- and B-codoped p-type Si-Ge Alloy for thermoelectric application [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3 (12): 5621-5631.
- [24] R M, P V, S K, et al. Synergetic enhancement of thermoelectric and mechanical properties of n-type SiGe-P alloy through solid state synthesis and spark plasma sintering [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019, 118: 110483.
- [25] 龚晓钟, 吴振兴, 刘正楷, 等. 增强调制掺杂 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 基热电材料功率因子的研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2013, 42 (12): 4.
- [26] YU B, ZEBARJADI M, WANG H, et al. Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites [J]. *Nano Letters*, 2012, 12 (4): 2077-2082.
- [27] ZEBARJADI M, JOSHI G, ZHU G, et al. Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites [J]. *Nano Letters*, 2011, 11 (6): 2225-2230.
- [28] NARDUCCI D, FRABBONI S, ZIANNI X. Silicon de novo: energy filtering and enhanced thermoelectric performances of nanocrystalline silicon and silicon alloys [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3 (47): 12176-12185.
- [29] AHMAD S, SINGH A, BOHRA A, et al. Boosting thermoelectric performance of p-type SiGe alloys through in-situ metallic YSi_2 nanoinclusions [J]. *Nano Energy*, 2016, 27: 282-297.
- [30] AHMAD S, BASU R, SARKAR P, et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit of p-type SiGe through TiO_2 nanoinclusions and modulation doping of boron [J]. *Materialia*, 2018, 4: 147-156.
- [31] JOSHI G, LEE H, LAN Y, et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys [J]. *Nano Letters*, 2008, 8 (12): 4670-4674.
- [32] WANG X W, LEE H, LAN Y C, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93 (19): 193121.
- [33] FAVIER K, BERNARD-GRANGER G, NAVONE C, et al. Influence of in situ formed MoSi_2 inclusions on the thermoelectrical properties of an n-type silicon-germanium alloy [J]. *Acta Materialia*, 2014, 64: 429-442.
- [34] NOZARIASBMARZ A, ZAMANIPOUR Z, NOROUZZADEH P, et al. Enhanced thermoelectric performance in a metal/semiconductor nanocomposite of iron silicide/silicon germanium [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (55): 49643-49650.
- [35] USENKO A, MOSKOVSKIY D, KOROTITSKIY A, et al. Thermoelectric properties and cost optimization of spark plasma sintered n-type $\text{Si}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{-Mg}_2\text{Si}$ nanocomposites [J]. *Scripta Materialia*, 2018, 146: 295-299.
- [36] NONG J, PENG Y, LIU C, et al. Ultra-low thermal conductivity in B_2O_3 composited SiGe bulk with

- enhanced thermoelectric performance at medium temperature region [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10 (8): 4120-4130.
- [37] USENKO A, MOSKOVSKIKH D, GORSHENKOV M, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ nanostructured spark plasma sintered alloys with embedded SiO_2 nanoinclusions [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 127: 63-67.
- [38] WANG J, LI J B, YU H Y, et al. Enhanced Thermoelectric performance in n-type $\text{SrTiO}_3/\text{SiGe}$ Composite [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2): 2687-2694.
- [39] HADDARA Y M, ASHBURN P, BAGNALL D M. Silicon-germanium: properties, growth and applications [M]. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 2017, 1: 524-529.
- [40] 陈立东, 刘睿恒, 史迅. 热电材料与器件 [M]. 科学出版社. 2018.
- [41] 姜洪义, 王华文, 任卫. SiGe 热电材料的发展与展望 [J]. *材料导报*, 2007, 21(7): 4.
- [42] PEOPLE R. Indirect band gap of coherently strained $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ bulk alloys on silicon substrates [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1985, 32 (2): 1405.
- [43] IVAN P, KATERINA. Towards a germanium and silicon laser: the history and the present [J]. *Crystals*, 2019, 9 (12): 624.
- [44] FISCHETTI M V, LAUX S E. Band structure, deformation potentials, and carrier mobility in strained Si, Ge, and SiGe alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 80 (4): 2234-2252.
- [45] BASU R, SINGH A. High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review [J]. *Materials Today Physics*, 2021, 21: 100468.
- [46] DEHKORDI A M, ZEBARJADI M, HE J, et al. Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials [J]. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2015, 97: 1-22.
- [47] LIN S, WANG C, CHEN H, et al. Microstructure and thermoelectric properties of Ga-doped SiGe alloys prepared by mechanical alloying and induction hot pressing [J]. *Functional Materials Letters*, 2014, 07 (02): 1450008.
- [48] YUSUFU A, KUROSAKI K, MIYAZAKI Y, et al. Role of nanoscale precipitates for enhancement of thermoelectric properties of heavily P-doped Si-Ge Alloys [J]. *Materials Transactions*, 2016, 57 (7): 1070-1075.
- [49] DOROKHIN M, DEMINA P, EROFEEVA I V, et al. Nanostructured SiGe:Sb solid solutions with improved thermoelectric figure of merit [J]. 2020.
- [50] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials [J]. 2008, 7: 105-114.
- [51] ZHANG Y, BRORSSON J, QIU R, et al. Enhanced Thermoelectric performance of $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ clathrate by modulation doping and improved carrier mobility [J]. *John Wiley & Sons, Ltd*, 2021, 7 (2): 2000782.
- [52] GUAN X, OUYANG J. Enhancement of the seebeck coefficient of organic thermoelectric materials via energy filtering of charge carriers[J]. *CCS Chemistry*, 2021, 3: 2415-2427.
- [53] CHHATRASAL G, YARON A. Energy filtering of charge carriers: current trends, challenges, and prospects for thermoelectric materials[J]. *Advanced Functional materials*, 2020, 30 (18).
- [54] FAN Z, LIANG J, CHEN J-L, et al. Realizing high thermoelectric performance for p-type SiGe in medium temperature region via TaC compositing [J]. *Journal of Materiomics*, 2023, 03 (004).
- [55] 徐亚东, 徐桂英, 葛昌纯. SiGe 系热电材料的研究动态 [J]. *材料导报*, 2007, 021 (0z2): 102-104, 107.
- [56] SU T, JIA X, MA H, et al. Enhanced thermoelectric performance of AgSbTe_2 synthesized by high pressure and high temperature [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105 (7): 073713.
- [57] NOMURA M, SHIOMI J, SHIGA T, et al. Thermal phonon engineering by tailored nanostructures [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57 (8): 080101.
- [58] TOBERER E S, ZEVALKINK A, SNYDER G J. Phonon engineering through crystal chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21 (40): 15843.

- [59] ZAMANIPOUR Z, SHI X, DEHKORDI A M, et al. The effect of synthesis parameters on transport properties of nanostructured bulk thermoelectric p-type silicon germanium alloy [J]. *physica status solidi (a)*, 2012, 209 (10): 2049.
- [60] LAN Y, MINNICH A J, CHEN G, et al. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach [J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20 (3): 357.
- [61] ROWE D M, FU L W, WILLIAMS S G K. Comments on the thermoelectric properties of pressure-sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys [J]. *Journal of Applied Physics*, 1993, 73 (9): 4683-4685.
- [62] USENKO A A, MOSKOVSKIKH D O, GORSHENKOV M V, et al. Optimization of ball-milling process for preparation of Si-Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 96: 9.
- [63] BATHULA S, JAYASIMHADRI M, GAHTORI B, et al. The role of nanoscale defect features in enhancing the thermoelectric performance of p-type nanostructured SiGe alloys [J]. *Nanoscale*, 2015, 7 (29): 12474-12483.
- [64] BATHULA S, JAYASIMHADRI M, SINGH N, et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in spark plasma sintered nanostructured n-type SiGe alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101 (21): 213902.
- [65] YU Z, WANG X, LIU C, et al. Carrier and microstructure tuning for improving the thermoelectric properties of Ag_8SnSe_6 via introducing SnBr_2 [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11 (7): 1144.
- [66] MINGO N, HAUSER D, KOBAYASHI N P, et al. "Nanoparticle-in-alloy" approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe [J]. *Nano Letters*, 2009, 9 (2): 711-715.
- [67] MACKEY J A, SEHIRLIOGLU A, DYNYS F. WSi_2 in $\text{Si}_{(1-x)}\text{Ge}_x$ composites: processing and thermoelectric properties [J]. *Acta Materials*, 2015, 98: 263-274.
- [68] ZAMANIPOUR Z, VASHAEE D. Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloy with $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ composites embedded with CrSi_2 nano-inclusions [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112 (9): 093714.
- [69] NOZARIASBMARZ A, ROY P, ZAMANIPOUR Z, et al. Comparison of thermoelectric properties of nanostructured Mg_2Si , FeSi_2 , SiGe, and nanocomposites of SiGe- Mg_2Si , SiGe- FeSi_2 [J]. *APL Materials*, 2016, 4 (10): 104814.
- [70] BATHULA S, JAYASIMHADRI M, GAHTORI B, et al. Enhancement in thermoelectric performance of SiGe nanoalloys dispersed with SiC nanoparticles [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19 (36): 25180-25185.
- [71] LAI H, PENG Y, WANG M, et al. Thermoelectric enhancement of p-type $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ alloy via co-compositing of dual oxides: respective regulation for powder factor and thermal conductivity by $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and SiO_2 aerogel powder [J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, 12 (2): 228-241.
- [72] WANG M, LAI H, LIANG J, et al. Enhanced thermoelectric performance enabled by compositing ZrO_2 in n-type SiGe alloy with low thermal conductivity [J]. *Rare Metals*, 2023.
- [73] LEE H, VASHAEE D, WANG D Z, et al. Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe [J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107 (9): 094308.
- [74] ZHANG T, WU S, XU J, et al. High thermoelectric figure-of-merits from large-area porous silicon nanowire arrays [J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 433-441.