• 880 •

Sep. 2024

# AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q = Ge、Zn、Cd、Sn、Pb) 载流 子输运行为调控与热电性能优化

李若琰,葛邦治,周重见 (西北工业大学 凝固技术国家重点实验室 陕西西安 710072)

摘 要:AgSbTe<sub>2</sub>由于其固有的极低热导率与较大的塞贝克系数,在中低温发电应用中具有很大的潜力。但是由于 本征低载流子浓度和阳离子的无序性导致材料的低电荷迁移率,并且二者存在强烈的耦合关系,AgSbTe<sub>2</sub>体系电学性 能一直未能有效提升。本文通过向 Sb 离子位点掺杂二价元素,制备了一系列 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Zn、Sn、Ge、Pb、Cd)热电 化合物,成功实现了载流子浓度与载流子迁移率之间的解耦,进而大幅提升了 AgSbTe<sub>2</sub> 热电性能。研究发现,Pb 元素的 掺杂可优化 p型 AgSbTe<sub>2</sub>的载流子浓度,同时提升载流子迁移率,进而大幅提升电学性能。相应的最大电导率和功率因 子在 548 K 时分别达到 229 S/cm 和 15.1 μW/(cm·K<sup>2</sup>),相比未掺杂 AgSbTe<sub>2</sub> 样品分别提升了 108%和 44%。最终, AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 晶体在 298 与 548 K 下 *zT* 值分别达到了 0.60 与 1.53,且在 298~598 K 内平均 *zT* 达 1.10。

关键词:AgSbTe<sub>2</sub>;阳离子位元素掺杂;功率因子;热电性能 中图分类号:TG132;TB34 文献标识码:A

A 文章编号:1000-8365(2024)09-0880-07

## Control of Carrier Transport Behavior and Optimization of Thermoelectric Performance in AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge, Zn, Cd, Sn, Pb)

### LI Ruoyan, GE Bangzhi, ZHOU Chongjian

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract**: AgSbTe<sub>2</sub> has great potential for power generation applications from low to medium temperatures because of its inherent low thermal conductivity with a large Seebeck coefficient. However, the electrical properties of the AgSbTe<sub>2</sub> system have not been effectively improved due to the intrinsically low carrier concentration and the disorder of the cations, which are physically coupled and lead to the low charge mobility of the material. In this work, a series of AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge, Zn, Cd, Sn, Pb) thermoelectric compounds were prepared by doping divalent elements into Sb ion sites, successfully achieving decoupling between the carrier concentration and carrier mobility, thereby greatly improving the thermoelectric performance of AgSbTe<sub>2</sub>. The results show that doping with Pb can optimize the carrier concentration of p-type AgSbTe<sub>2</sub> without decreasing carrier mobility, thereby greatly improving the electrical performance. The maximum conductivity and power factor for AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> reach 229 S/cm and 15.1  $\mu$ W/(cm·K<sup>2</sup>) at 548 K, respectively, which are 108% and 44% greater than those of the intrinsic sample. The resulting *zT* value of the AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> crystal reaches 0.60 (298 K) and 1.53 (548 K), contributing a high average *zT* of ~1.10 from 298 K to 598 K.

Key words: AgSbTe2; elemental doping of cationic sites; power factor; thermoelectrical properties

化石燃料的大量燃烧导致了大量的碳排放和 热量散失,由于对不可再生能源的过度依赖,全球 能源危机进一步加剧<sup>[1-3]</sup>。为了解决这一紧迫的问题, 热电(thermoelectric, TE)材料因其可实现热能与电 能之间的直接转换,是一种可靠的解决方案。这不仅 使废热得到有效利用,使其成为可再生资源,还表现 出环境可持续性的特点<sup>[46]</sup>。此外,利用塞贝克效应 (Seebeck effect)和珀尔帖效应(Peltier effect)的原理,

收稿日期: 2024-06-02

通讯作者: 葛邦治, 1993年生, 博士, 博士后. 研究方向为高性能热电材料的合成及表征. Email: bangzhige@nwpu.edu.cn

基金项目: 凝固技术国家重点实验室基金(2023-QZ-01);国家自然科学基金(22379124)

作者简介:李若琰,2000年生,硕士生.研究方向为中低温热电材料性能优化.Email:ruoyanli@mail.nwpu.edu.cn

周重见,1988 年生,博士,教授.研究方向为具有极端热学性质的材料及高性能热电材料与器件.Email:cjzhou@nwpu.edu.cn

引用格式:李若琰,葛邦治,周重见.AgSb<sub>006</sub>Q<sub>004</sub>Te<sub>2</sub>(Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)载流子输运行为调控与热电性能优化[J].铸造技术,2024,45(9): 880-886.

LI R Y, GE B Z, ZHOU C J. Control of carrier transport behavior and optimization of thermoelectric performance in AgSb<sub>096</sub>Q<sub>004</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge, Zn, Cd, Sn, Pb)[J]. Foundry Technology, 2024, 45(9): 880-886.

热电材料可以在热电发电和半导体制冷中起到有 效作用。目前,热电材料已初步应用于航空、军事和 医疗设备等各个领域<sup>[7]</sup>。

TE 材料的性能由无量纲参数热电优值 *zT* 决定,其公式为<sup>IS</sup>:

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\rm e} + \kappa_{\rm L}} T \tag{1}$$

式中, $S_{\alpha}\kappa_{x}T$ 分别为材料的塞贝克系数、电导率、 热导率和绝对温度。热导率  $\kappa$  进一步可分为电子热 导率  $\kappa_{e}$ 和晶格热导率  $\kappa_{L}^{[9]}$ ,因此,提高材料的热电性 能主要在于优化电性能  $S^{2}\sigma$  (即 PF, power factor)的 同时,获得最小的热导率  $\kappa_{e}$ 。

利用材料的热电优值,热电发电机(thermoelectric generator, TEG)的能量转换效率( $\eta$ )可以通过整 个温度范围内的平均  $zT(zT_{ave})$ 估算得出:

$$\eta_{\max} = \frac{T_{h} - T_{c}}{T_{h}} \frac{\sqrt{1 + z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + z\bar{T}} + T_{c}/T_{h}}$$
(2)

式中, $T_h$ 、 $T_c$ 、 $T_z$ 分别为热端温度、冷端温度、 $T_h$ 与 $T_c$ 的平均温度和材料的热电优值<sup>[10-11]</sup>。可见,更高效的 热电材料不但需要更高的zT,还需要在其工作区间 展现出更高 $zT_{aveo}$ 

多年来,开发高性能 TE 材料的目标一直是实 现声子玻璃-电子晶体(phonon-glass electron-crystal, PGEC)特性,即晶体能够像金属一样导电,同时散 射声子并将热传输降至玻璃极限<sup>[12-14]</sup>。AgSbTe<sub>2</sub>作 为一种 p 型 TE 材料,因其固有的极低热导率(0.6~ 0.7 W/(m·K)) 和较大的塞贝克系数(>300 μV/K),在 中低温发电应用中具有很大的潜力[15-16]。在室温下, AgSbTe<sub>2</sub>为 NaCl 结构,其中 Ag/Sb 随机分布在阳离 子亚晶格上,Te则占据阴离子位点。然而,在纳米尺 度上,AgSbTe2中阳离子在亚晶格中是完全无序还 是存在部分有序,仍然存在不确定性。这种阳离子 的无序排列虽然增强了声子的散射,使其具备了极 低热导率,但也大大降低了导电性。此外,在合成  $AgSbTe_2$ 的过程中易生成 n 型  $\alpha$ - $Ag_2Te_3$ ,第二相的形 成进一步降低了 p 型 AgSbTe<sub>2</sub> 的电学性能<sup>[17-18]</sup>。研究 表明,将AgSbTe2与PbTe<sup>[19]</sup>、GeTe<sup>[20]</sup>合金化时,其热 电性能得到了显著提升。此外,还有文献报告指出, 掺杂适当的元素可以抑制  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>Te 相的形成<sup>[21-24]</sup>, 有利于增加载流子浓度或调整能带结构,从而提高 材料的电性能。

需要注意的是,合适的载流子浓度是热电材料维 持高热电性能的基本条件。在热电化合物中,优化载流 子浓度的主要手段为元素掺杂。不同的掺杂元素,也会 对晶体机构、电子输运、能带结构,甚至声子输运行为 产生耦合,进而影响其掺杂效率<sup>[23]</sup>。而对于 AgSbTe<sub>2</sub> 体 系,尽管相关工作已表明元素掺杂可有效提升其载流 子浓度(n<sub>H</sub>),但是随之而来的升高的 n<sub>H</sub> 不可避免地会 导致载流子迁移率(μ)的下降,从而抑制该体系合金 热电性能的进一步提升。因此,筛选出合理的掺杂 元素是优化 AgSbTe<sub>2</sub> 体系热电性能的先决条件。

基于此,本工作通过在 AgSbTe<sub>2</sub> 化合物 Sb 阳 离子位点进行元素掺杂(如 Ge、Zn、Cd、Sn、Pb),以实 现  $n_{\rm H}$ 与 $\mu$ 的解耦。同时,对其物相进行表征,并测试 其电输运性能及热输运性能。探究二价元素掺杂对 合金阳离子位点进行取代后对 AgSbTe<sub>2</sub> 材料体系 中 $\mu$ 以及对热电性能的影响,建立起掺杂元素与热 电性能之间的联系,进一步优化和提升 AgSbTe<sub>2</sub> 材 料的热电性能奠定基础。

## 1 实验材料与方法

#### 1.1 实验材料

银粒(Ag,纯度 99.9999%,阿拉丁)、锑粒(Sb,纯 度 99.9999%,中诺新材)、碲块(Te,纯度 99.999%,中 诺新材)、锗粒(Ge,纯度 99.999%,阿拉丁)、锌粒(Zn, 纯度 99.999%,阿拉丁)、镉棒(Cd,纯度 99.999%,阿拉 丁)、锡粒(Sn,纯度 99.999%,阿拉丁)、铅块(Pb,纯度 99.999%,阿拉丁)。

### 1.2 制备方法

AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub>样品通过在石英坩埚中混合高 纯度的 Ag、Sb、Te 与 Q 颗粒(Q=Ge、Zn、Cd、Sn 和 Pb) 制成。石英坩埚在真空(<1×10<sup>4</sup> Pa)条件下密封,然 后放入管式炉中。石英坩埚在 6 h 内从室温缓慢升 温至 1 073 K,并在此温度下下保温 10 h,然后随 炉冷却至室温。获得的块状铸锭采用研钵研磨成粉 末,并在 623 K、50 MPa 下通过 SPS-3T-3-MIN(L)放 电等离子烧结炉烧结 2 min,得到 $\phi$ 13 mm×10 mm 的柱状多晶样品,所有烧结样品的相对密度均高于 理论值的 97%。

#### 1.3 结构表征

样品的结构信息包括物相种类、结构类型、相 关晶胞参数通过粉末 X 射线衍射仪(Haoyuan Instrument Co., Ltd., Cu K $\alpha$ ,  $\lambda$ =1.541 8 Å)获得样品的结 构信息,仪器的扫描电压为 40 kV,电流为 13 mA, 扫描速度为 10 (°)/min,扫描范围为 10°~90°。

采用高精度分析天平,通过阿基米德排水法 测量 SPS 烧结的块体样品密度。首先设定环境温度,确定相应蒸馏水的密度,然后分别测得样品在 空气和蒸馏水中的质量,最后读出块体密度,并重

## 复测试 3 次取其平均值。 $AgSb_{0.94}Q_{0.04}Te_2$ (Q=Zn、Sn、 Ge、Pb、Cd)样品的密度与相对密度信息如表 1 所示。

### 表1 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)样品密度与 相对密度

Tab.1 Densities and relative densities of the

Agou $_{0.94}$ $P_2$ (Q=Ge, Zh, Cu, Sh, PD) samples		
Sample	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	Relative density/%
AgSbTe <sub>2</sub>	7.055	98.4
$AgSb_{0.96}Ge_{0.04}Te_2$	6.958	97.1
$AgSb_{0.96}Zn_{0.04}Te_2$	7.024	98.0
$AgSb_{0.96}Cd_{0.04}Te_2$	6.994	97.6
$AgSb_{0.96}Sn_{0.04}Te_2$	7.029	98.0
$AgSb_{0.96}Pb_{0.04}Te_2$	7.007	97.7

#### 1.4 热电输运行为测试

采用 CTA-3S 热电测试系统同时测量电导率和 塞贝克系数,测试原理为商业设备常用的四探针法, 测试气氛为低压氦气。

$$\kappa = D\rho C_{\rm p} \tag{3}$$

$$C_{\rm p} = \frac{3RN}{M} \tag{4}$$

式中,R、N、M分别为普适气体常数、化合物中原子数、相对分子质量。

## 2 实验结果及讨论

## 2.1 材料设计与晶体结构

AgSbTe<sub>2</sub> 是典型的 NaCl 结构(*Fm*-3*m*), 其中, Ag<sup>+</sup>/Sb<sup>3+</sup>随机的占据阳离子位点, Te<sup>2-</sup>占据阴离子位 点,阴阳离子沿晶体学  $a_x b_x c$  轴交替排列,如图 1a 所示。纯相 AgSbTe<sub>2</sub> 因为存在本征阳离子空位,呈 现 p 型半导体特性,  $n_{\rm H}$  约为  $10^{18}$ /cm<sup>2[16]</sup>, 远没达到热 电材料最佳的  $n_{\rm H}$  区间( $10^{19}$ ~ $10^{20}$ /cm<sup>2</sup>)<sup>[32-34]</sup>。本工作通 过元素掺杂,向 Sb<sup>3+</sup>位点引入了一系列 +2 价元素, 如 Ge、Zn、Cd、Sn 与 Pb 元素, 且根据相关文献报道, 元素掺杂量在 4%(原子分数,下同)左右时,对于电 学性能的提升较为显著<sup>[15,23-24]</sup>。因此,本工作通过向 AgSbTe<sub>2</sub> 热电化合物中掺杂 4%的二价态元素, 对载 流子浓度的提升与热电性能的优化进行了研究。

首先对 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 样品进行了物相与结构 的表征,其粉末样品的 XRD 谱图如图 1b 所示。从 图中可以看出,所烧结样品的 XRD 谱图与 NaCl 结 构 AgSbTe<sub>2</sub> 的标准 PDF 卡片(PDF#65-5854) 相对 应。在图中未观察到其他杂峰,表明 AgSbTe<sub>2</sub> 样品 在经过不同元素掺杂后仍为单相,未引入第二相。同 时,其主峰位置均向低角度有微量偏移,说明各元素 的微量掺杂使 AgSbTe<sub>2</sub> 合金晶格常数增大,存在一 定的晶格畸变。此外,根据布拉格方程计算可得各掺杂 样品的晶格常数,如图 1c 所示,这与掺杂元素离子半



图 1 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)样品的物相与结构表征:(a) 具有无序 Ag/Sb 位置的立方体岩盐 AgSbTe<sub>2</sub> 的晶体结 构;(b) XRD 谱图;(c) 不同元素掺杂下的晶格常数变化



径的变化趋势相吻合(离子半径: $Ge^{2+}0.73$  Å,  $Zn^{2+}$ 0.74 Å,  $Cd^{2+}0.95$  Å,  $Sn^{3+}0.96$  Å,  $Pb^{2+}1.19$  Å)。上述结果表明,本工作所选取的掺杂元素,在掺杂含量为4%的浓度下可以全部进入晶格完成掺杂。

2.2 电荷输运性能研究

为了探究元素掺杂对 AgSbTe<sub>2</sub> 热电性能的影响,首先对 AgSb<sub>0%</sub>Q<sub>004</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)样 品的电输运性能进行了测试,结果如图 2 所示。图 2a 为上述样品的电导率  $\sigma$  随温度的关系。可以看出 在经过元素掺杂后,所有样品的电导率相较于未掺杂 样品均有所升高。这是由于将拥有低价态的阳离子 掺杂到 Sb<sup>3+</sup> 位点后,成功引入了更多的空穴 hole<sup>+</sup>, 为该 p 型体系提供了更高的 *n*<sub>H</sub>。通过式(5)

AgSbTe<sub>2</sub>+ $xQ^{2+}$ →AgSb<sub>1-x</sub>Q<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>+2xhole<sup>+</sup> (5) 可以看出,当使用低价态阳离子掺杂时,该体系中会 产生大量空穴,从而其载流子浓度得到了提升。被测 样品的 Seebeck 系数 *S* 均为正值,如图 2b 所示,说 明上述样品均为 p 型半导体。

需要注意的是, n<sub>H</sub> 与 μ 之间存在本征耦合关系。也就是说,单方面提升 n<sub>H</sub> 可能会增加电子与晶格的碰撞几率从而恶化材料的 μ。通过式(6)<sup>[26]</sup>对不同掺杂样品的加权迁移率进行了考察。



图 2 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)样品的电学性能:(a) 电导率;(b) 塞贝克系数;(c) 载流子加权迁移率;(d) 功率因子 Fig.2 Temperature-dependent electrical properties of the AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge, Zn, Cd, Sn, Pb) samples: (a) electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) weighted mobility; (d) power factor

式中, $\mu_w$ 为加权迁移率; $\rho$ 为测量得到的电阻率; $\kappa_{B}/e$ 取值 86.3  $\mu$ V/K,相应结果如图 2c 所示。室温下本 征 AgSbTe<sub>2</sub>的 $\mu_w$ 大约为 100 cm<sup>2</sup>/(V·s),并且由于 "声–电"散射,数值随温度的升高降低,该现象与相 关文献报道类似<sup>[16,22]</sup>。当 Ge、Cd、Pb 掺杂后,相应样 品 $\mu_w$ 提升近一倍,室温下达到~200 cm<sup>2</sup>/(V·s)。结合 前文讨论可知,AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge、Cd、Pb)样品 不但有效提升了体系的 $n_{\rm H}$ ,同时提升了 $\mu_w$ ,说明恰 当的元素掺杂可以有效打破载流子浓度和迁移率之 间的耦合关系。

为了进一步对μ<sub>W</sub>提升的原因进行分析,根据式

(7)[27]估算相应热电化合物的带隙 E<sub>20</sub>

$$E_{\rm g} = 2eS_{\rm max}T_{\rm max} \tag{7}$$

式中,e 为电子所带的电量; $S_{max}$ 和 $T_{max}$ 分别为材料的最大 Seebeck 系数和相应的获得温度。经计算发现,与纯样 AgSbTe<sub>2</sub>(0.31 eV)相比,AgSb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub>样品的带隙变窄,约为 0.23 eV,这更有利于载流子的迁移<sup>[22,28]</sup>。因此,该样品能够在提供更高的载流子浓度的同时,不损失载流子迁移率,甚至略有提升。也就是说,Pb、Ge、Cd、Sn等元素的掺杂可以成功实现载流子浓度与载流子迁移率之间的解耦,实现了二者的协同优化,对提升 AgSbTe<sub>2</sub>体系的电输运性

(9)

能有重要贡献。

根据随温度变化的  $\sigma$  及 S 计算 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 的功率因子,如式(8)所示:

$$PF = \sigma S^2 \tag{8}$$

计算结果如图 2d 所示,可以发现,由于更高的电 荷迁移率及优化的载流子浓度使得掺杂的  $AgSb_{0.96}$ - $Q_{0.04}Te_2$  样品获得较本征 $AgSbTe_2$ (约7.1  $\mu$ W/(cm·K<sup>2</sup>)) 更高的功率因子。特别注意的是,在 548 K 时,  $AgSb_{0.96}Pb_{0.04}Te_2$  的 PF 最大值约为 15.1  $\mu$ W/(cm·K<sup>2</sup>), 达到体系先进水平<sup>[29.30]</sup>。因此,可以认为,二价元素的 掺杂可以在全温域内提高合金电输运性能。其中,Pb 元素掺杂具有最优电输运性能。

随后,对 AgSb<sub>0.96</sub>Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 块体样品的热学性能 进行测试,其结果如图 3 所示。如图 3a 所示,本征 AgSbTe<sub>2</sub> 在室温下  $\kappa_{tot}$  约为 0.59 W/(m·K),在掺杂 4%Pb的 AgSbTe<sub>2</sub>体系中降低至 0.53 W/(m·K)。为了更 好地将电子热导率  $\kappa_e$  从  $\kappa_{tot}$  中分离,根据 Wiedeman-Franz<sup>[31]</sup>关系计算得到  $\kappa_e$ ,并将  $\kappa_{tot}$  与其作差得到晶 格热导率,如式(9)所示:

计算结果如图 3b 所示,可以观察到  $\kappa_L$  在整 个温度范围内都得到抑制,例如,室温下  $\kappa_L$  从本征 AgSbTe<sub>2</sub> 的 0.54 W/(m·K)下降到 4% Pb 掺杂样品 的 0.46 W/ (m·K);在 523 K时从本征 AgSbTe<sub>2</sub> 的 0.42 W/(m·K)下降到 0.34 W/(m·K)。这种晶格热导率 的大幅降低,是由于掺杂的原子引起了强烈的晶格畸 变及离子质量的变化,声子散射增强进而抑制了  $\kappa_{Lo}$ 

 $\kappa_{\rm L} = \kappa_{\rm tot} - \kappa_{\rm e}$ 

由于  $\kappa_L$  的降低和 PF 的增强,在整个温度区间 内,所有 Sb 位掺杂样品的 zT 值都得到了较大的提 升,热电性能得到了显著改善,如图 4 所示。其中, AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 的近室温 zT 值从未掺杂样品的 0.35 提高到 0.60,在 548 K 时达到了 1.53 的峰值,与原 始样品相比提升了 33%。且从图中还可明显看出, 掺杂样品的平均 zT 值均有所提升,在整个温度区间 内的平均 zT 值。可通过下式计算获得:



Fig.3 Temperature-dependent thermal properties of the  $AgSb_{0.96}Q_{0.04}Te_2(Q=Ge, Zn, Cd, Sn, Pb)$  samples: (a) total thermal conductivity; (b) lattice thermal conductivity



图 4  $AgSb_{0.96}Q_{0.04}Te_2$  (Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)样品的 ZT 值 Fig.4 Temperature-dependent ZT values of the  $AgSb_{0.96}Q_{0.04}Te_2$ (Q=Ge, Zn, Cd, Sn, Pb) samples

$$zT_{\rm ave} = \frac{1}{T_{\rm h} - T_{\rm c}} \int_{T_{\rm c}}^{T_{\rm h}} zT dT$$
(10)

由式(10)可知,与未掺杂样品 AgSbTe<sub>2</sub> 的 0.81 相比,AgSb<sub>096</sub>Pb<sub>004</sub>Te<sub>2</sub> 样品的 *zT*<sub>ave</sub> 增长至 1.10,说明 掺杂可以使样品在较宽的温度范围内具有超高的热 电性能,这对于材料的实际应用来说至关重要。因 此,Sb<sup>3+</sup> 位元素掺杂可以显著改善 AgSbTe<sub>2</sub> 材料在 中温区的热电性能。

## 3 结论

(1)通过阳离子位元素掺杂,获得一系列AgSb<sub>0.96</sub>-Q<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> (Q=Ge、Zn、Cd、Sn、Pb)样品。通过对物相及热 电性能研究发现,Pb 掺杂形成的 AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 能 在有效调控 AgSbTe<sub>2</sub> 体系中的载流子浓度 n<sub>H</sub> 的同 时不破坏其迁移率,成功实现了载流子浓度与载流 子迁移率的成功解耦,为全温区电输运性能的提升 奠定了基础。

(2)通过元素掺杂, AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub>样品的电导率和功率因子在548K分别提升至229S/cm和15.1 μW/(cm·K<sup>2</sup>),相比未掺杂 AgSbTe<sub>2</sub>样品分别提

升了 108%和 44%, 成功改善了 AgSbTe<sub>2</sub> 材料的电 输运特性。

(3)凭借改善的电输运特性和本征低热导率, AgSb<sub>0.96</sub>Pb<sub>0.04</sub>Te<sub>2</sub> 晶体在整个温度区间内的热电性 能得到了显著提升。其室温*zT*值从未掺杂样品的 0.35 提高到 0.60,在 548 K 时达到了 1.53 的峰值。 该工作不但成功优化了 AgSbTe<sub>2</sub> 电学输运性能,获 得了全温区(300~573 K)高性能 AgSbTe<sub>2</sub> 热电材料, 还为 AgSbTe<sub>2</sub> 电学输运性能优化工程筛选出最优 的掺杂元素,为后续实验提供实验基础。

## 参考文献:

- 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.
- [2] JIANG B B, YU Y, CUI J, LIU X X, XIE L, LIAO J C, ZHANG Q H, HUANG Y, NING S C, JIA B H, ZHU B, BAI S Q, CHEN L D, PENNYCOOK S J, HE J Q. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance[J]. Science, 2021, 371(6531): 830-834.
- [3] KOUMOTO K, TERASAKI I, FUNAHASHI R. Complex oxide materials for potential thermoelectric applications [J]. MRS Bulletin, 2006, 31(3): 206-210.
- [4] TAN G J, OHTA M, KANATZIDIS M G. Thermoelectric power generation: from new materials to devices[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 2019, 377(2152): 20180450.
- [5] TAN G J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(19): 12123-12149.
- [6] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. Science, 2008, 321 (5895): 1457-1461.
- [7] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity[J]. Journal of Materiomics, 2015, 1(2): 92-105.
- [8] DISALVO F J. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285(5428): 703-706.
- [9] KOOI B J, WUTTIG M. Chalcogenides by design: Functionality through metavalent bonding and confinement[J]. Advanced Materials,2020, 32(21): 1908302.
- [10] YAN Q Y, KANATZIDIS M G. High-Performance thermoelectrics and challenges for practical devices[J]. Nature Materials, 2022, 21 (5): 503-513.
- [11] YANG L, CHEN Z G, HAN G, HONG M, ZOU Y, ZOU J. High-performance thermoelectric Cu<sub>2</sub>Se nanoplates through nanostructure engineering[J]. Nano Energy, 2015, 16: 367-374.
- [12] SNYDER G J, CHRISTENSEN M, NISHIBORI E, CAILLAT T, IVERSEN B B. Disordered zinc in Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties[J]. Nature Materials, 2004, 3(7): 458-463.
- [13] MIYATA K, ATALLAH T L, ZHU X Y. Lead halide perovskites: Crystal-liquid duality, phonon glass electron crystals, and large po-

laron formation[J]. Science Advances, 2017, 3(10): e1701469.

- [14] DANIELS L M, LING S, SAVVIN S N, PITCHER M J, DYER M S, CLARIDGE J B, SLATER B, CORÀ F, ALARIA J, ROSSEIN-SKY M J. A and B site doping of a phonon-glass perovskite oxide thermoelectric [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(32): 15640-15652.
- [15] ROYCHOWDHURY S, GHOSH T, ARORA R, SAMANTA M, XIE L, SINGH N K, SONI A, HE J Q, WAGHMARE U V, BISWAS K. Enhanced atomic ordering leads to high thermoelectric performance in AgSbTe<sub>2</sub>[J]. Science, 2021, 371(6530): 722-727.
- [16] ZHANG Y, LI Z, SINGH S, NOZARIASBMARZ A, LI W J, GENÇ A, XIA Y, ZHENG L Y, LEE S H, KARAN S K, GOYAL G K, LIU N, MOHAN S M, MAO Z Q, CABOT A, WOLVER-TON C, POUDEL B, PRIYA S. Defect-engineering-stabilized AgSbTe<sub>2</sub> with high thermoelectric performance[J]. Advanced Materials, 2023, 35(11): 2208994.
- [17] CHEN Y, NIELSEN M D, GAO Y B, ZHU T J, ZHAO X B, HEREMANS J P. SnTe-AgSbTe<sub>2</sub> thermoelectric alloys [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(1): 58-62.
- [18] DU B L, LI H, XU J J, TANG X F, UHER C. Enhanced figure-of-merit in Se-doped *p*-type AgSbTe<sub>2</sub> thermoelectric compound[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(19): 5521-5527.
- [19] HSU K F, LOO S, GUO F, CHEN W, DYCK J S, UHER C, HOGAN T, POLYCHRONIADIS E K, KANATZIDIS M G. Cubic AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit[J]. Science, 2004, 303(5659): 818-821.
- [20] ZHU T J, LIU Y T, FU C G, HEREMANS J P, SNYDER J G, ZHAO X B. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1605884.
- [21] ROYCHOWDHURY S, PANIGRAHI R, PERUMAL S, BISWAS K. Ultrahigh thermoelectric figure of merit and enhanced mechanical stability of *p*-type AgSb<sub>1x</sub>Zn<sub>x</sub>Te<sub>2</sub>[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(2): 349-356.
- [22] GANESAN P, GANTEPOGU C S, DURAISAMY S, MELEDATH VALIYAVEETTIL S, TSAI W H, HSING C R, LIN K H, CHEN K H, CHEN Y Y, WU M K. Carrier optimization and reduced thermal conductivity leading to enhanced thermoelectric performance in (Mg, S) co-doped AgSbTe<sub>2</sub>[J]. Materials Today Physics, 2024, 42: 101358.
- [23] TANEJA V, DAS S, DOLUI K, GHOSH T, BHUI A, BHAT U, KEDIA D K, PAL K, DATTA R, BISWAS K. High thermoelectric performance in phonon-glass electron-crystallike AgSbTe<sub>2</sub> [J]. Advanced Materials, 2023, 36(6): 2307058.
- [24] HONG M, CHEN ZG, YANG L, LIAO Z M, ZOU Y C, CHEN Y H, MATSUMURA S, ZOU J. Achieving zT>2 in p-type AgSbTe<sub>2x</sub>Se<sub>x</sub> alloys via exploring the extra light valence band and introducing dense stacking faults [J]. Advanced Energy Materials,2018, 8 (9): 1702333.
- [25] LEE Y, LO S H, CHEN C Q, SUN H, CHUNG D Y, CHASAPIS T C, UHER C, DRAVID V P, KANATZIDIS M G. Contrasting role of antimony and bismuth dopants on the thermoelectric performance of lead selenide [J]. Nature Communications, 2014, 5(1): 3640.

- [26] SNYDER G J, SNYDER A H, WOOD M, GURUNATHAN R, SNYDER B H, NIU C N. Weighted mobility[J]. Advanced Materials, 2020, 32(25): 2001537.
- [27] GOLDSMID H J, SHARP J W. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from Seebeck measurements [J]. Journal of Electronic Materials, 1999, 28(7): 869-872.
- [28] ZHANG K Q, LIU S, WANG X C, WU S, XIONG Q H, WANG X, CHEN J Q, WANG G W, ZHANG B, FU H X, HAN G, WANG G Y, LU X, ZHOU Y, ZHOU X Y. Dual alloying enables high thermoelectric performance in AgSbTe<sub>2</sub> by manipulating carrier transport behavior[J]. Advanced Functional Materials, 2024: 2400679.
- [29] GHOSH T, ROYCHOWDHURY S, DUTTA M, BISWAS K. High-performance thermoelectric energy conversion: A tale of atomic ordering in AgSbTe<sub>2</sub>[J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(8):

2825-2837.

- [30] WANG H, LI J F, ZOU M M, SUI T. Synthesis and transport property of AgSbTe<sub>2</sub> as a promising thermoelectric compound[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(20): 202106.
- [31] LAVASANI A, BULMASH D, DAS SARMA S. Wiedemann-Franz law and Fermi liquids[J]. Physical Review B, 2019, 99(8): 085104.
- [32] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 105-114.
- [33] TAN G J, ZHAO L D, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(19): 12123-12149.
- [34] ZHU T J, LIU Y T, FU C G, HEREMANS J P, SNYDER J G, ZHAO X B. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials[J]. Advanced Materials, 2017, 29(14): 1605884.