

Na/Se 掺杂 p-型 AgSbTe₂ 化合物热电性能研究

杜保立^{1,2}, 李 涵¹, 唐新峰¹

(1. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 河南理工大学 物理化学学院, 焦作 453000)

摘 要: 采用熔融-淬火-放电等离子烧结方法制备了两种不同掺杂方式的 Na 单掺和 Na/Se 共掺 p 型 AgSbTe₂ 多晶块体材料 (I: 掺杂元素以过量形式添加 AgNa_{0.01}SbTe₂, AgNa_{0.01}SbTe₂Se_{0.04}; II: 掺杂元素以置换对应元素形式添加 Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe₂, Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04}). 研究了 Na 单掺、Na/Se 共掺及不同掺杂方式对材料电、热输运性能的影响规律. 通过比较不同掺杂方式样品的电、热传输性能确定了最佳的 Na/Se 掺杂方式: Na 置换 Ag, Se 置换 Te 并结合适当的 Se 过量加入. 由于 Na 掺杂对 Seebeck 系数的提高及 Se 掺杂对电导率和热导率的优化, Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04} 化合物 *ZT* 最大值在 620 K 达到 1.4, 较未掺杂 AgSbTe₂ 化合物提高约 17%.

关 键 词: AgSbTe₂; 热电性能; Se; Na; 掺杂
中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

Enhanced Thermoelectric Performance in Na/Se Doped p-type AgSbTe₂ Compound

DU Bao-Li^{1,2}, LI Han¹, TANG Xin-Feng¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Physics and Chemistry, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 453000, China)

Abstract: Two types of Na-doped and Na/Se co-doped polycrystalline, sintered samples of p-type AgSbTe₂ thermoelectric compounds were prepared from high purity elements by a melt-quench technique followed by spark plasma sintering (I: with excess Na or Na/Se, AgNa_{0.01}SbTe₂, AgNa_{0.01}SbTe₂Se_{0.04}; II: replacing corresponding elements by Na or Na/Se, Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe₂, Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04}). The impacts of Na-doping, Na/Se co-doping and doping form on electrical and thermal transport properties were investigated. Meanwhile, by comparing the thermoelectric performance of samples with different kinds of doping form, the optimal doping method is obtained. That is Na replacing Ag, Se replacing Te with appropriate amount of excess Se. Due to the elevation of Seebeck coefficient by Na-doping and optimization of electrical and thermal conductivities by Se-doping, a maximum of *ZT* merit of 1.4 is achieved at 620 K for sample Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04}, representing a 17% enhancement with respect to the undoped sample at the same temperature.

Key words: AgSbTe₂; thermoelectric property; Se; Na; doping

热电发电技术是利用半导体热电材料的 Seebeck 效应将热能直接转换为电能的一种发电技术^[1]. 现阶段, 寻找适合中低温使用(太阳能和废热回收)的高性能热电材料是该领域研究的热点之一. 近年来, AgSbTe₂ 化合物作为中低温 p 型热电材料及

高性能热电材料体系(AgSbTe)_x(GeTe)_{1-x}(TAGS)^[2]和 AgPb_mSbTe_{m+2}(LAST)^[3]的重要组成部分得到了广泛的研究. 由于 AgSbTe₂ 晶格振动强烈的非简谐性^[4]、Ag/Sb 无序及独特的声子谱结构^[5], AgSbTe₂ 化合物在无需特殊制备方法的条件下即具有极低的热导率

收稿日期: 2010-09-20; 收到修改稿日期: 2010-12-12

基金项目: 国家 973 计划项目(2007CB607501); 中央高校基本科研业务费专项基金(2010-IV-046)

National Basic Research Program of China (2007CB607501); Fundamental Research Funds for the Central Universities (2010-IV-046)

作者简介: 杜保立(1978-), 男, 博士研究生. 通讯作者: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

($\sim 0.6 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[4, 6]. 同时, 由于价带顶附近较为平坦的能带色散关系和多峰结构^[5], AgSbTe₂ 化合物具有较大的空穴有效质量和 Seebeck 系数. 极低的热导率和较大 Seebeck 系数使 AgSbTe₂ 成为一种很有前景的 p 型热电材料.

众多研究发现, 采用传统区融^[7]、熔融^[8]、机械合金化^[9]、高温高压^[10]、超声化学^[11]等方法制备的 AgSbTe₂ 样品中不可避免含有 Ag₂Te 等杂相. Wolfe 等^[7]发现区融 AgSbTe₂ 样品尾端 Hall 系数与 Seebeck 系数具有相反的符号, 并认为这与样品中的 n 型 Ag₂Te 杂质的存在有关. 但最近研究显示^[12], Hall 异常可能与 AgSbTe₂ 化合物中电子空穴同时参与电荷输运、电子具有比空穴大得多的迁移率有关. 因此, 选择适当元素对 AgSbTe₂ 化合物进行掺杂, 缓解少数载流子对电输运性能的负面影响或抑制 Ag₂Te 杂质的沉积具有重要的意义.

电子态密度计算表明^[13], AgSbTe₂ 为赝带隙半导体. 当用 Se 置换 Te 时, 电子态密度在费米能级附近打开能隙, 化合物逐渐向窄带隙半导体过渡, 这将有效缓解少数载流子对样品输运性能的影响. 实验上, 杜保立等^[14]发现非化学计量比 AgSbTe_{2+x} 中少量的 Te 过量即可有效抑制 Ag₂Te 杂质的出现. 但有关 Se 置换 Te 及 Se 过量研究尚未见报道. 能带结构显示^[5], AgSbTe₂ 化合物价带顶主要由 Te 的 p 电子态(伴随有与 Ag 的 d 态和 Sb 的 p 态杂化)构成. 由于 Ag s 态在 L 点附近较大的色散(与 Sb p 态较强的杂化), 与其对应的能带是唯一穿越价带顶和 Fermi 能级的导带. 若采用具有更高 s 态的单价碱金属阳离子 Na 替代 Ag 后, 费米能级附近将出现带隙, (AgNa)SbTe₂ 将表现出优良的 p 型热电性能^[15]. 关于 Na、Se 掺杂的 AgSbTe₂ 化合物系统研究还未见报道.

本研究选用 Na、Se 作为掺杂元素. 采用熔融-淬火-放电等离子烧结(SPS)方法制备了两种不同掺杂方式的 Na 单掺和 Na/Se 共掺 p 型 AgSbTe₂ 多晶块体材料(I: 掺杂元素以过量形式添加 AgNa_{0.01}SbTe₂, AgNa_{0.01}SbTe₂Se_{0.04}, II: 掺杂元素以置换对应元素形式添加 Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe₂, Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04}), 初步研究了 Na 单掺及 Na/Se 共掺对 AgSbTe₂ 化合物的电、热输运性能的影响规律.

1 实验

Na 单掺及 Na/Se 共掺多晶样品通过高纯单质元素 Na(99.5%, 块状)、Ag(99.95%, 丝状)、Sb

(99.9999%, 块状)、Te(99.999%, 块状)、Se(99.95%, 块状)熔融-淬火-SPS 方法制备. 具体工艺见文献[14], 为避免制备过程中原料的氧化, 样品称量在手套箱中进行. 烧结后所得样品致密度均大于 97%(见表 1). 样品的物相组成采用 X 射线衍射(XRD, χ' Pert PRO-PANalytical, CuK α)结合差示扫描量热分析(DSC, TA, Q20)得到. 室温下 Hall 系数 R_H 用 van de Pauw 方法在 Hall 效应测试系统(Accent, HL5500PC)上测得. 样品高温电导率和 Seebeck 系数用 ZEM-1 (Sinkuriko) 热电测试装置在 He 气氛中同时测得. 样品的热导率(κ)由热扩散系数(λ)、热容(C_p)和密度(d)三者的乘积得到, 即 $\kappa = \lambda C_p d$, 其中热扩散系数用脉冲激光微扰法(NETZSCH LFA-457)测得, 热容采用差示扫描量热法(DSC, TA, Q20)测得.

2 结果与讨论

2.1 相结构和热分析

图 1 给出了烧结后块体材料的 XRD 图谱. 所有样品主相为 AgSbTe₂, 具有面心立方岩盐结构, Fm $\bar{3}$ m 空间群(PDF# 00-015-0540). 图 1 中插图显示 AgNa_{0.01}SbTe₂ 样品中含有少量的 Ag₂Te 杂相. 这可能与电负性较小的 Na 以过量形式加入后优先占据 Ag 子晶格位置, 从而导致过量的阳离子(Ag⁺)与 Te 结合有关. 考虑到 XRD 的检测精度及 Ag₂Te-Sb₂Te₃ 赝二元相图^[16]特点, 对所有样品进行了 DSC 热分析, 结果示于图 2 中. 与未掺杂 AgSbTe₂ 样品类似^[14], AgNa_{0.01}SbTe₂、Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe₂ 样品在 425K 附近出现与 Ag₂Te 的 α - β 相变^[17]所对应的吸热峰, 表明这两个组分样品中仍含有少量的 Ag₂Te 第二相. 与 Na 单掺样品不同的是, Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04} 样

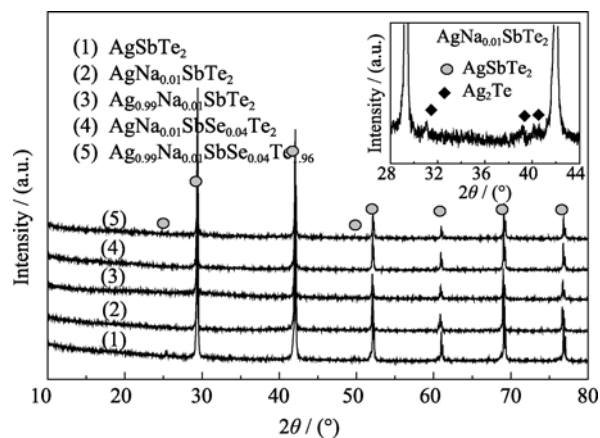


图 1 烧结后块体样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Na doped and Na/Se co-doped AgSbTe₂ samples after SPS sintering

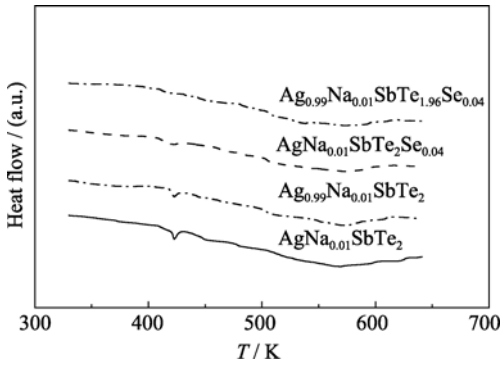


图 2 烧结后块体样品的 DSC 热流曲线
Fig. 2 DSC curves of Na doped and Na/Se co-doped AgSbTe₂ samples after SPS sintering
Heating rate of 30 K/min, sample mass of 20 mg

品中与 Ag₂Te 相变对应吸热峰积分面积显著减小, 而 Na/Se 以过量形式加入的 AgNa_{0.01}SbTe₂Se_{0.04} 样品在 DSC 测试过程中未发现与 Ag₂Te 结构相变对应的吸热峰, 表明 Se 的引入能够有效抑制 Ag₂Te 第二相的沉积, 提高样品的热力学稳定性^[18], 其作用类似于 Te 过量^[14]. 具体原因可能与电负性较大的 Se 的掺入显著提高了阴、阳离子之间的键合有关.

2.2 电输运性能

图 3 给出了样品的电导率(a)、Seebeck 系数(b)和功率因子(图 3(b)中插图)随温度的变化规律. 由图可见, Na 单掺样品和 Na/Se 共掺样品在高温下具有迥异的电输运特性. 其中 Na 单掺样品电导率随

温度升高逐渐增大, 高温下与未掺杂 AgSbTe₂ 样品趋于一致, 表现为典型的半导体本征激发传导特性. Na/Se 共掺样品电导率在 400 K 以后随温度急剧上升, 500 K 左右达到极大值. 高于 500 K 后, Na/Se 共掺样品电导率随温度略有降低, 表现出金属传导特性.

为进一步研究不同掺杂样品电输运性能的变化规律, 对所有样品进行了室温 Hall 测量, 结果示于表 1 中. Na 的引入属受主掺杂. Na 单掺样品较未掺杂样品 Hall 系数减小, 空穴浓度大幅度提高. 其中 Na 以过量形式掺杂的 AgNa_{0.01}SbTe₂ 样品具有最大的载流子浓度. Ye 等^[5]计算表明, 未掺杂 AgSbTe₂ 化合物的 p 型传导特性很可能是由于材料中本征的 Ag⁺空位造成的. 在 Na 掺杂样品中, 本征的 Ag⁺空位和 Na 掺杂引入的受主能级共同决定材料的载流子浓度. 在两种不同形式 Na 掺杂的样品中, Na 的掺杂量一致, Na 引入的受主能级将向价带提供等量的空穴. 但由于 AgNa_{0.01}SbTe₂ 样品中 Na 优先占据阳离子子晶格后, 部分 Ag⁺被动的由正常晶格位置转移至间隙位置, 这将在材料中引入更多的空穴, 从而使其总空穴浓度高于 Na 置换 AgSbTe₂ 化合物 (Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe₂). 与之同时, AgNa_{0.01}SbTe₂ 样品中由于 Na 过量加入造成的间隙 Ag⁺或 Ag₂Te 杂质必然引入新的载流子散射中心, 并对载流子的输运产生一定的散射作用, 从而显著降低材料载流子迁

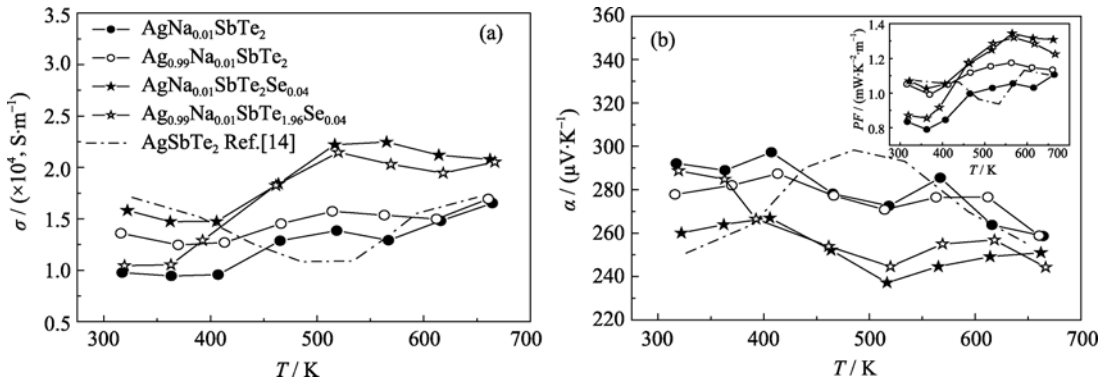


图 3 Na 单掺及 Na/Se 共掺样品的电导率(a)、Seebeck 系数(b)和功率因子(图(b)中插图)随温度的变化规律
Fig. 3 Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient and (inset in Fig.3(b)) power factor of Na doped and Na/Se co-doped AgSbTe₂ samples

表 1 Na 单掺及 Na/Se 共掺样品的一些室温物理性能

Table 1 Structural and transport parameters for Na doped and Na/Se co-doped AgSbTe ₂ samples at room temperature					
Samples	Relative density	Hall coefficient /(m ³ ·C ⁻¹)	Hole concentration /(×10 ¹⁹ , cm ⁻³)	Mobility /(cm ² ·V ⁻¹ ·s ⁻¹)	Effective mass m [*] /m ₀
AgSbTe ₂	97%	4.0×10 ⁻⁷	1.6	75.0	0.37
Ag _{0.99} Na _{0.01} SbTe ₂	97%	1.5×10 ⁻⁷	6.1	21.0	1.09
AgNa _{0.01} SbTe ₂	98%	8.3×10 ⁻⁸	7.6	8.2	1.39
Ag _{0.99} Na _{0.01} SbTe _{1.96} Se _{0.04}	98%	-8.4×10 ⁻⁹	—	—	—
AgNa _{0.01} SbTe ₂ Se _{0.04}	98%	-3.4×10 ⁻⁹	—	—	—

移率和电导率, 这与图 3(a)中的电导率测试结果相一致. Na/Se 共掺样品 Hall 系数均为负值, 与 AgSbTe₂ 为 p 型热电材料(Seebeck 系数为正值)矛盾, 类似于文献报道的 Hall 反常现象. 结合 DSC 分析结果, 可以认为该 Hall 异常主要与 AgSbTe₂ 中本征的两种载流子同时导电特性有关. 在双载流子模型下^[13], 由 Hall 系数和 Seebeck 系数公式:

$$S = \frac{S_e n e \mu_e + S_h p e \mu_h}{\mu_e + \mu_h} \quad (1)$$

$$R_H = \frac{-n \mu_e^2 + p \mu_h^2}{n \mu_e + p \mu_h} \quad (2)$$

可见(其中 $n, p, \mu_e, \mu_h, S_e, S_p$ 分别为电子和空穴浓度、迁移率、部分 Seebeck 系数), R_H 和 Seebeck 系数分别与迁移率的一次幂和二次幂有关. 在少数载流子(电子)迁移率远大于多数载流子(空穴)的情况下, R_H 和 Seebeck 系数有可能具有相反的符号, 表现出 Hall 异常. 在此情况下, 虽然无法单独从 Hall 测量结果直接得到样品的空穴浓度, 但 Hall 系数绝对值较未掺杂 AgSbTe₂ 样品减小表明 Se 掺杂样品中空穴浓度显著增加. 这说明掺杂 Se 作为受主存在, 且 Se 过量加入较等量置换 Te 能够向基体提供更多的空穴. 这主要与过量的 Se 添加后, 晶格中阴离子格点数相对增加, 阳离子数相对减少引起的 Ag⁺空位浓度的增加有关.

图 3(b)给出了样品的 Seebeck 系数随温度的变化规律. Na 单掺样品的 Seebeck 系数在整个测试温区介于 260~300 $\mu\text{V/K}$ 之间, 室温区高于未掺杂样品及 Na/Se 共掺样品的值. 在单抛物带模型下^[19], Seebeck 系数和空穴浓度 n 可用费米-狄拉克积分表示为:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\xi_F - \frac{[r + (5/2)] F_{r+3/2}(\xi_F)}{[r + (3/2)] F_{r+3/2}(\xi_F)} \right] \quad (3)$$

$$n = \frac{4\pi(2m_0 k T m^*)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\xi_F) \quad (4)$$

$$F_i(\xi_F) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{1 + e^{(x - \xi_F)}} \quad (5)$$

其中 k_B 为波耳兹曼常数, e 为电子电量, γ 为散射因子, $F(x)$ 是关于 x 的费米积分(如式(5)), ξ_F 为简约费米能级 $\xi_F = E_F/k_B T$. 假设室温附近散射机制为声学声子散射, 则 $r = -0.5$ ^[20]. 根据实测的 Seebeck 系数和空穴浓度, 估算了室温下 Na 单掺 AgSbTe₂ 化合物的载流子有效质量 m^* , 结果示于表 1 中. Na 单掺样品的载流子有效质量较未掺杂样品显著提高, 并由此导致了 Seebeck 系数的增大. 具体原因可能与 Na 掺杂引起的价带顶附近能带结构变化有关, 也可能

与 Na 掺杂使得样品由间接带隙半导体逐渐向窄带隙半导体转变有关^[5, 13].

图 3(b)中插图给出了样品的功率因子随温度的变化规律. Na/Se 共掺样品具有较高的功率因子, 高温下达到 $\sim 1.3 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$, 较 Na 单掺和未掺杂样品提高 10% 以上. 总的来讲, Na 掺杂能够大幅提高 AgSbTe₂ 化合物的 Seebeck 系数, Se 掺杂对材料的电导率具有显著的优化作用. 从掺杂方式来讲, Na 以置换方式加入能够减少对电性能的不利影响, 而 Se 的过量加入能够通过增加载流子浓度提高材料的电导率. 故仅从电性能方面来看, 本研究中 AgSbTe₂ 化合物最佳的掺杂方式为: Na 置换 Ag, Se 过量加入.

2.3 热输运性能

图 4 给出了样品的热导率随温度的变化规律. 除 XRD 图谱中明显含有 Ag₂Te 杂相的 AgNa_{0.01}SbTe₂ 样品外, 所有样品的热导率介于 0.5~0.8 W/(m·K) 之间. 550K 以下随温度的升高热导率缓慢降低, 表现为声学声子传导机制, 高温下(>550K), 热导率急剧增加, 表现为双极热导机制, 这与 AgSbTe₂ 体系本征的双载流子传导机制密切相关. 从具体数值来看, AgNa_{0.01}SbTe₂ 样品由于第二相的存在具有最低的热导率. 值得注意的是, 对于高电导率的以置换形式掺杂的 Ag_{0.99}Na_{0.01}SbTe_{1.96}Se_{0.04} 样品, 热导率在整个测试温区与未掺杂样品相当, 显著低于 Na/Se 以过量形式掺杂样品(AgNa_{0.01}SbTe₂Se_{0.04}). 这与置换形式掺杂样品精确的保证了晶格的电荷平衡, 故较完整的保留了原始晶格的强烈的非简谐振动特性密切相关^[4]. 此外, 掺杂引起的合金化散射和质量波动散射对降低热导率也有一定的作用. 因此, 从热导率的降低来讲, Na/Se 置换 AgSbTe₂ 中对应元素较 Na/Se 过量加入具有明显的优势.

2.4 热电优值 ZT

根据以上测试结果, 采用公式 $ZT = \alpha^2 \sigma \kappa^{-1} T$ 计

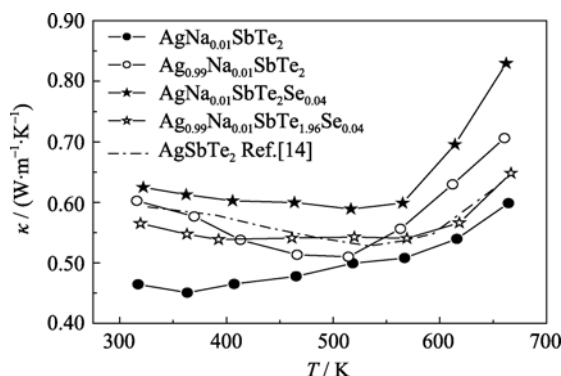


图 4 Na 单掺及 Na/Se 共掺样品的热导率随温度的变化规律
Fig. 4 Temperature dependence of thermal conductivity of Na doped and Na/Se co-doped AgSbTe₂ samples

算了样品的无量纲热电优值 ZT , 结果示于图 5 中. 在室温至 450 K, 所有样品 ZT 值基本相当. 随着温度的升高, 掺杂对热电性能的提高逐渐显现出来. $\text{Ag}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{SbTe}_{1.96}\text{Se}_{0.04}$ 样品在 450 K 以上具有最佳的综合热电性能, 其 ZT 最大值在 620 K 附近达到 1.4, 较同温度下未掺杂 AgSbTe_2 样品和 Na 单掺 $\text{AgNa}_{0.01}\text{SbTe}_2$ 样品分别提高了 17% 和 19%.

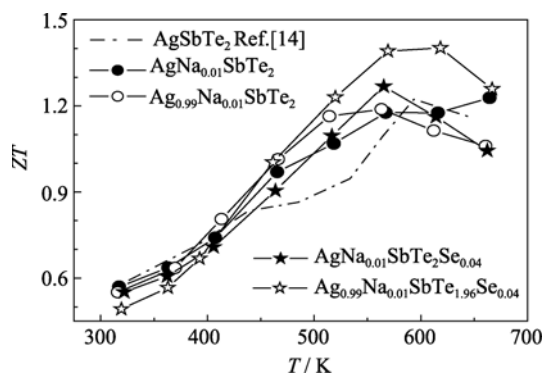


图 5 Na 单掺及 Na/Se 共掺样品的 ZT 值随温度的变化规律
Fig. 5 Temperature dependence of thermoelectric figure of merit ZT of Na doped and Na/Se co-doped AgSbTe_2 samples

3 结论

选择 Na、Se 作为掺杂元素, 研究了 Na 单掺和 Na/Se 共掺 (I: 掺杂元素以过量形式添加 $\text{AgNa}_{0.01}\text{SbTe}_2$, $\text{AgNa}_{0.01}\text{SbTe}_2\text{Se}_{0.04}$; II: 掺杂元素以置换对应元素形式添加 $\text{Ag}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{SbTe}_2$, $\text{Ag}_{0.99}\text{Na}_{0.01}\text{SbTe}_{1.96}\text{Se}_{0.04}$) 对 AgSbTe_2 化合物热电性能的影响规律. 电性能测试表明, Na 的引入能够在室温附近及 600 K 以上温区提高体系的 Seebeck 系数, 但 $\text{AgNa}_{0.01}\text{SbTe}_2$ 样品电导率较未掺杂样品大幅下降. 两种 Se 掺杂方式均能够有效抑制 Ag_2Te 杂质的出现和显著优化体系电导率. 热导率测试表明, Na/Se 均采用置换方式掺杂样品由于较好的保留了原始晶格的非简谐性晶格振动特性而具有较低的热导率. 故本研究中 AgSbTe_2 化合物最佳的掺杂方式为: Na 置换 Ag, Se 置换 Te, 并结合适当的 Se 过量. 进一步的研究应通过优化 Na、Se 掺杂含量, 以提高 AgSbTe_2 化合物的热力学稳定性及热电性能.

参考文献:

- [1] 陈立东, 熊震, 柏胜强 (CHEN Li-Dong, *et al.*). 纳米复合热电材料研究进展. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2010, **25**(6): 561–568.
- [2] Yang S H, Zhu T J, Sun T, *et al.* Nanostructures in high-performance $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ thermoelectric materials. *Nanotechnology*, 2008, **19**(24): 245707–1–5.

- [3] Hsu K F, Loo S, Guo F, *et al.* Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, **303**(5659): 818–821.
- [4] Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI₂ semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**(3): 035901–1–4.
- [5] Ye L H, Hoang K, Freeman A J, *et al.* First-principles study of the electronic, optical, and lattice vibrational properties of AgSbTe_2 . *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(24): 245203–1–6.
- [6] Barabash S V, Ozolins V, Wolverton C. First-principles theory of competing order types, phase separation, and phonon spectra in thermoelectric $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**(15): 155704–1–4.
- [7] Wolfe R, Wernick J, Haszko S. Anomalous hall effect in AgSbTe_2 . *J. Appl. Phys.*, 1960, **31**(11): 1959–1964.
- [8] Wojciechowski K T, Schmidt M. Structural and thermoelectric properties of AgSbTe_2 - AgSbSe_2 pseudobinary system. *Phys. Rev. B*, 2009, **79**(18): 184202–1–7.
- [9] Wang H, Li J F, Zou M M, *et al.* Synthesis and transport property of AgSbTe_2 as a promising thermoelectric compound. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **93**(20): 202106–1–3.
- [10] Su T C, Jia X P, Ma H A, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of AgSbTe_2 synthesized by high pressure and high temperature. *J. Appl. Phys.*, 2009, **105**(7): 073713–1–4.
- [11] Xu J J, Li H, Du B L, *et al.* High thermoelectric figure of merit and nanostructuring in bulk AgSbTe_2 . *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**(29): 6138–6143.
- [12] Jovovic V, Heremans J P. Measurements of the energy band gap and valence band structure of AgSbTe_2 . *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(24): 245204–1–8.
- [13] Hoang K, Mahanti S D, Salvador J R, *et al.* Atomic ordering and gap formation in Ag-Sb-based ternary chalcogenides. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**(15): 156403–1–4.
- [14] 杜保立, 徐静静, 鄢永高, 等. 非化学计量比 AgSbTe_{2+x} 化合物制备及热电性能. 物理学报 (Acta physica Sinica), 2011, **60**(1): 018403–1–7.
- [15] Jovovic V, Heremans J P. Doping effects on the thermoelectric properties of AgSbTe_2 . *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(7): 1504–1509.
- [16] Sugar J D, Medlin D L. Precipitation of Ag_2Te in the thermoelectric material AgSbTe_2 . *J. Alloys Compd.*, 2009, **478**(1/2): 75–82.
- [17] Ragimov S S, Aliev S A. α - β phase transition of Ag_2Te in the AgSbTe_2 alloy of the Ag-Sb-Te system. *Inorg. Mater.*, 2007, **43**(11): 1184–1186.
- [18] Du B L, Li H, Xu J J, *et al.* Enhanced figure-of-merit in Se-doped p-type AgSbTe_2 thermoelectric compound. *Chem. Mater.*, 2010, **22**(19): 5521–5527.
- [19] Nolas G, Sharp J, Goldsmid H. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments, Springer Verlag, 2001.
- [20] Zhang S N, Zhu T J, Yang S H, *et al.* Phase compositions, nano-scale microstructures and thermoelectric properties in $\text{Ag}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_{1+y}$ alloys with precipitated Sb_2Te_3 plates. *Acta Mater.*, 2010, **58**(12): 4160–4169.