

# 能带优化和载流子调控改善 SnTe 的热电性能

陈浩<sup>1</sup>, 樊文浩<sup>2</sup>, 安德成<sup>3</sup>, 陈少平<sup>1</sup>

(太原理工大学 1. 材料科学与工程学院; 2. 物理学院; 3. 化学学院, 太原 030024)

**摘要:** 作为 IV A 族碲化物, SnTe 具有与 PbTe 相同的晶体结构和相似的双价带结构, 是一种非常有前途的热电材料, 但高温软化和低温热电性能差等问题阻碍了其进一步推广应用。因此, 提升 SnTe 的平均热电优值, 拓宽服役区间, 有重要的研究意义。能带工程和晶格工程可同时优化功率因子和晶格热导率, 提升 SnTe 的热电性能。本研究采用 MgSe 合金化策略, 通过熔炼和放电等离子烧结(SPS)的方法制备了一系列  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-x\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ) 样品。研究发现, 合金化 MgSe 可增大能带带隙, 有效抑制本征 SnTe 在高温段的双极扩散, 使高温 Seebeck 系数得到提升, 同时声子散射降低了体系晶格热导率, 使高温热电性能(873 K)提升了 100%; 掺杂 Pb 元素可有效调制载流子浓度抑制电子热导率, 从而提升 SnTe 平均热电性能。其中,  $\text{Sn}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  样品在 873 K 的 ZT 为 1.5, 423~873 K 的平均 ZT 达到 0.8, 得到了比文献更优异的结果。

**关键词:** 热电材料; 载流子调制; 合金化; 能带工程; SnTe

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)03-0306-07

## Improvement of Thermoelectric Performance of SnTe by Energy Band Optimization and Carrier Regulation

CHEN Hao<sup>1</sup>, FAN Wenhao<sup>2</sup>, AN Decheng<sup>3</sup>, CHEN Shaoping<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. College of Physics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 3. College of Chemistry, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** As group IV A tellurides, SnTe has the same crystal structure and similar bivalent band structure as PbTe, making it a promising thermoelectric material. However, the main concern of softening at elevated temperature and lower ZT at low temperatures has been hindering its application. Therefore, it is significant to expand the service temperature range of SnTe by improving its average ZT. It has been reported that the thermoelectric performance of SnTe is improved by regulating the power factor and lattice thermal conductivity based on band and lattice engineering. In this study, MgSe alloying strategy was used to prepare a series of  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-x\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ) samples by combining melting and Spark Plasma Sintering (SPS) techniques. The results show that alloying MgSe leads to an increase in the band gap, effectively suppressing the bipolar effect of intrinsic SnTe, improving the Seebeck

收稿日期: 2023-07-13; 收到修改稿日期: 2023-09-14; 网络出版日期: 2023-10-07

基金项目: 国家自然科学基金(52202277); 山西省自然科学基金(202203021221071); 山西省科技合作与交流专项项目(202104041101007); 山西省回国留学人员科研资助项目(2023-083)  
National Natural Science Foundation of China(52202277); Natural Science Foundation of Shanxi Province(202203021221071); Special Project of Scientific and Technological Cooperation and Exchange in Shanxi Province(202104041101007); Shanxi Scholarship Council of China (2023-083)

作者简介: 陈浩(1995-), 男, 硕士研究生. E-mail: chenha024@163.com  
CHEN Hao (1995-), male, Master candidate. E-mail: chenha024@163.com

通信作者: 陈少平, 教授. E-mail: chenshaoping@tyut.edu.cn  
CHEN Shaoping, professor. E-mail: chenshaoping@tyut.edu.cn

coefficient in the high-temperature range, and reducing lattice thermal conductivity through phonon scattering as well. As a result, ZT at 873 K is improved by 100%. The incorporation of Pb effectively modulates the carrier concentration, successfully suppressing electronic thermal conductivity, and thereby improving average thermoelectric performance of SnTe. Among them,  $\text{Sn}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  possesses a ZT value of 1.5 at 873 K and an average ZT value of 0.8 at 423–873 K, displaying superior performance compared to literature.

**Key words:** thermoelectric material; carrier modulation; alloying; band engineering; SnTe

热电材料可以实现电能和热能之间的相互转换,而且不产生任何污染物,是很有前途的绿色能源材料<sup>[1]</sup>。热电材料本身无运动部件、服役寿命长、可靠性高,可应用在小型制冷器、工业余热发电和深空探测等领域<sup>[2-3]</sup>。热电转换效率由无量纲热电优值

$$\text{ZT} = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$
 决定,其中  $S$ 、 $\sigma$ 、 $\kappa$ 、 $T$  分别为 Seebeck 系数、电导率、热导率和绝对温度<sup>[4]</sup>。目前,对热电材料的研究主要集中于两方面,利用载流子工程<sup>[5]</sup>、共振能级<sup>[6]</sup>、能带收敛<sup>[7-8]</sup>和能量过滤<sup>[9]</sup>等提高材料的功率因子( $\text{PF} = S^2 \sigma$ ),以及通过低声速<sup>[10]</sup>、熵工程<sup>[11-12]</sup>、合金化<sup>[13-14]</sup>和引入多尺度晶体缺陷等策略获得低热导率( $\kappa$ )。

SnTe 作为典型的 IV-VI 族窄带隙半导体,具有高温易发生双极扩散、轻重价带能量分离过大、空穴载流子浓度过高等特点,这是导致 SnTe 热电性能不佳的主要原因<sup>[6]</sup>。因此,对 SnTe 性能的研究主要集中于能带调控和载流子优化两方面:1) 选取过渡族碱土金属碲化物与 SnTe 合金化,如  $\text{MnTe}$ <sup>[15-16]</sup>、 $\text{MgTe}$ <sup>[17]</sup>、 $\text{CdTe}$ <sup>[18]</sup>、 $\text{CaTe}$ <sup>[19]</sup>、 $\text{InTe}$ <sup>[20-21]</sup>等,通过调节能带结构增强 SnTe 的 Seebeck 系数;2) 通过 I, Sb, Bi 等施主掺杂<sup>[22-26]</sup>和掺 Pb 抑制 Sn 空位形成,降低其载流子浓度<sup>[27]</sup>。目前,SnTe 的最大 ZT(873 K)已提升至~1.8<sup>[28]</sup>,但存在高温软化和热电性能高低温两极分化严重等问题,进而影响其推广应用。因此,提升 SnTe 的平均热电性能,拓宽其服役区间有重要的研究意义。

本研究通过 MgSe 合金化增大了本征 SnTe 的带隙,有效抑制了双极扩散效应。在此基础上,进一步掺杂 Pb 元素调节载流子浓度,优化低温热电性能,从而在一定温度区间内提升平均热电性能。

## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

将原料 Sn (99.5%), Pb (99.5%), Te (99.5%), Mg (99.5%), Se (99.5%)按照  $\text{SnTe}-x\%\text{MgSe}$  ( $x=0, 2, 4, 6$ )

和  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  ( $y=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$ ) 化学计量比在手套箱内称量备用(按照摩尔比进行配制)。将上述混合粉末密封在镀碳的石英管内(真空度  $10^{-5}$  Pa),缓慢加热至 900 °C,保温 10 h 后淬火,得到~8 g 的铸锭。将铸锭在手套箱内研磨至 300 目(48  $\mu\text{m}$ )后装入  $\phi 13$  mm 的石墨模具中,采用 SPS 进行烧结,利用线切割机将烧结块体切割成长条。

### 1.2 材料性能测试与表征

采用 X 射线衍射仪(DX-2700X)表征  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-x\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05, 0 \leq x \leq 6$ )块体相结构。采用场发射扫描电子显微镜(JSM-7900F, SEM)分析材料表面形貌和元素分布。采用热电参数测试系统(Namicro-3L)测试样品的  $\sigma$  和  $S$ 。采用激光导热系数测量仪(LFA-467HT)测试热扩散系数  $D$ 。采用阿基米德法测量密度  $\rho$ 。热导率  $\kappa$  通过公式  $\kappa = DC_p \rho$  计算,其中  $D$ 、 $C_p$ 、 $\rho$  分别为热扩散系数、热容和密度,晶格热导率为总热导率减去电子热导率所得( $\kappa_L = \kappa_{\text{tot}} - \kappa_e$ ), $\kappa_e$  采用维德曼-弗朗茨定律  $\kappa_e = LT / \rho$  计算得到,其中  $L=1.5+\exp(|S|/116) \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ 。采用高低温霍尔测试系统(CH-100)测量载流子浓度。采用基于密度泛函理论(DFT)的 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)软件包<sup>[29]</sup>计算材料性能。通过投影缀加平面波方法(PAW)描述原子核与电子相互作用,采用基于广义梯度近似的 PBE 交换关联函数描述电子交换关联泛函<sup>[30-31]</sup>。在求解过程中以截断能为 500 eV 的平面波基组展开。真空厚度设置为 25 Å,以尽量减少层间相互作用。计算电子结构时,第一布里渊区采用 Monkhorst-Pack 方法选取以  $\Gamma$  为中心、 $6 \times 6 \times 1$  的网格。能量收敛标准为每个单胞能量小于  $1 \times 10^{-5}$  eV,所有原子进行弛豫,直到原子受力小于  $0.03 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SnTe-x%MgSe 的物相及热电性能分析

$\text{SnTe}-x\%\text{MgSe}$  ( $0 \leq x \leq 6$ )样品的粉末 XRD 图谱和晶格常数如图 1 所示。所有样品的主相都为 SnTe

相。随 MgSe 含量提升, 样品的晶格常数逐渐减小, 这是由于 SnTe(6.32 Å)与 MgSe(5.46 Å)晶格常数差异所致。 $x=6$  样品的 XRD 图谱中出现了 MgSe 的特征峰, 表明 MgSe 已经无法融入基体, 晶格常数的计算结果也证实了这一点。

图 2(a)中 SnTe- $x\%$ MgSe( $0 \leq x \leq 6$ )样品的电导率随 MgSe 含量提升而逐步降低。电导率与载流子浓度和迁移率密切相关, 图 2(b)中载流子浓度和迁移率的测试结果表明, MgSe 合金化导致载流子迁移率显著下降, 但是对载流子浓度没有影响。因此, 可以断定, SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ )样品电导率降低是由

MgSe 合金化改变了体系的迁移率所致。

研究表明, 掺杂 Mg 可增大 SnTe 的带隙, 从而减小价带中轻带和重带之间的能量差<sup>[17]</sup>。对 SnTe 和  $x=4$  样品的电子能带结构进行 DFT 计算, 结果显示(图 3(a, b)), 合金化 MgSe 样品的带隙明显大于 SnTe, 费米能级的能量也得到提升, 这与文献<sup>[17,32]</sup>保持一致。图 3(c)表明, 由于带隙增大抑制了 SnTe 在高温条件下的双极扩散, 合金化 MgSe 样品的高温 Seebeck 系数明显增强而室温 Seebeck 系数偏低, 这是 SnTe 独特的双价带结构所致, 相关理论在文献[33]中已有报道。本征 SnTe 的费米能级能量与重带较为

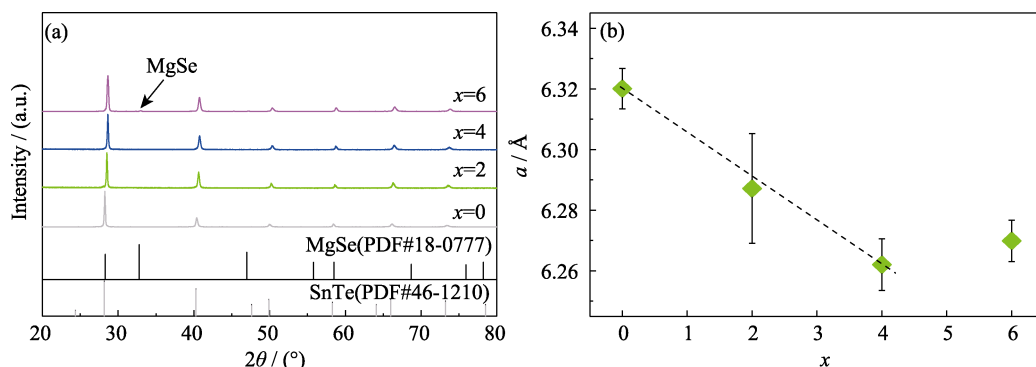


图 1 SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ )样品的(a)XRD 图谱和(b)晶格常数  
Fig. 1 (a) XRD patterns and (b) lattice parameter for SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ ) samples

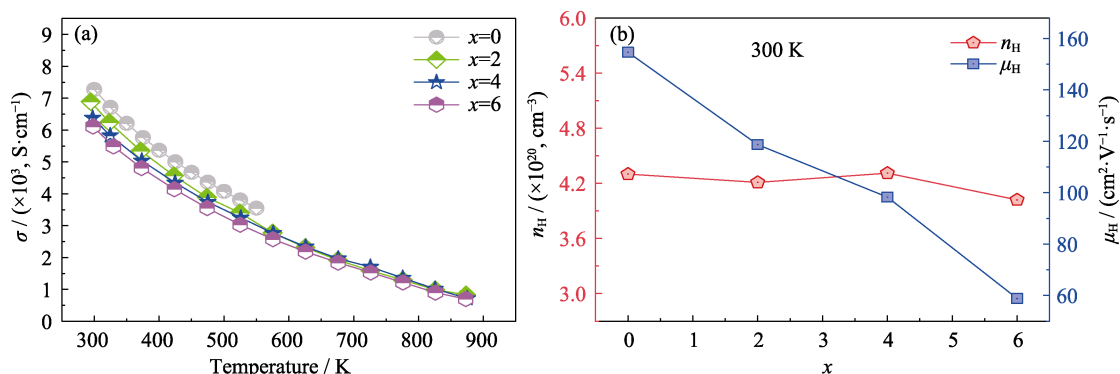


图 2 SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ )样品的(a)电导率随温度变化曲线和(b)霍尔载流子浓度及迁移率测试  
Fig. 2 (a) Temperature dependent electrical conductivity, and (b) Houle carrier concentration and mobility for SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ ) samples

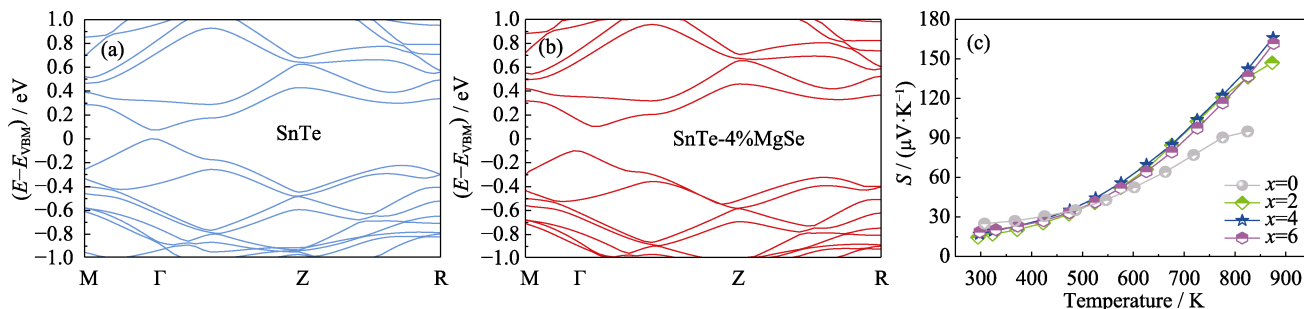


图 3 (a)SnTe 和(b)SnTe-4%MgSe 的能带结构及(c)SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ )样品的 Seebeck 系数随温度变化曲线  
Fig. 3 Band structures of (a) SnTe and (b) SnTe-4%MgSe, and (c) temperature dependent Seebeck coefficients of SnTe- $x\%$ MgSe ( $0 \leq x \leq 6$ ) samples

接近,其 Seebeck 系数受到重带影响,而合金化 MgSe 样品的费米能级能量远离重带,因此其室温 Seebeck 系数较低。

图 4(a)为  $\text{SnTe}-x\%\text{MgSe}$  ( $0 \leq x \leq 6$ )样品的功率因子随温度的变化曲线。受电导率和 Seebeck 系数的影响,合金化 MgSe 样品的功率因子在高温段有较大提升,其中,  $x=4$  样品在 823 K 的功率因子达到  $21 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。图 4(b)为  $\text{SnTe}-x\%\text{MgSe}$  ( $0 \leq x \leq 6$ )样品的总热导率和晶格热导率随温度变化的曲线。总热导率随 MgSe 含量提升而逐渐降低,尤其在高温阶段降低明显,最低热导率由  $4.29 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  降低至  $2.73 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,降幅达到 36%。在无析出相出现时,晶格热导率降低是由于 MgSe 产生的声子散射导致。由于 MgSe 析出,  $x=6$  样品的晶格热导率异常增大,可能与 MgSe 的热导率较高有关<sup>[34]</sup>。电热传输性能协同优化提升了合金化 MgSe 样品的 ZT,如图 4(c)所示,  $x=4$  样品的 ZT 在 873 K 达到 0.7。

## 2.2 $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$ 的物相及热电性能分析

在 SnTe 中掺杂 Pb 可以提高 Sn 空位的形成能,从而降低 SnTe 中空穴载流子浓度<sup>[27]</sup>。本研究选择在合金化 MgSe 的基础上掺杂 Pb 元素,进一步优化其热电性能。

图 5(a)为  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ )样品的粉末 XRD 图谱。所有样品的主相均为 SnTe 相,

因为  $\text{Pb}^{2+}$  的半径比  $\text{Sn}^{2+}$  大,所以主峰随 Pb 掺杂含量增加而向小角度偏移,晶格常数也随之增大(图 5(b))。  $y=0.05$  样品中出现了 MgSe 的特征峰,这与该样品中 MgSe 沉淀相一致(图 5(c))。

如图 6(a)所示,随 Pb 掺杂含量提升,体系的载流子浓度逐渐降低。由于 Pb 为等价掺杂,其对 SnTe 载流子浓度的影响源于对 Sn 空位的抑制作用。利用 SPB 模型估算  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ ) 在 723 K 的态密度有效质量( $m_d^*$ )。随 Pb 含量提升,  $m_d^*$  有所增加,当  $y=0.05$  时,  $m_d^*$  减小。 $S$  和  $m_d^*$  可用公式(1, 2)计算:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1)$$

$$m_d^* = N_v^{2/3} m_b^* \quad (2)$$

其中,  $k_B$ 、 $h$ 、 $m_d^*$ 、 $m_b^*$  和  $n$  分别为玻尔兹曼常数 ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ )、普朗克常量 ( $6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ )、态密度有效质量( $m_e$ )、能带有效质量( $m_e$ )和载流子浓度 ( $\text{cm}^{-3}$ )。根据公式(1, 2)可知,  $m_d^*$  减小可导致 Seebeck 系数降低,同时预示更小的能谷简并度,说明 MgSe 析出削弱了其对 SnTe 能带的调节作用。电导率受载流子浓度的影响呈逐渐降低的趋势(图 6(b)),  $y=0.05$  样品的电导率降低幅度更大,可归因于

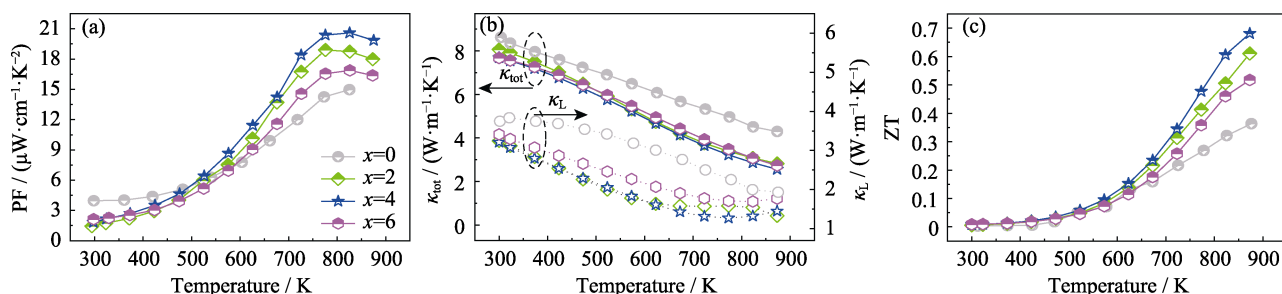


图 4  $\text{SnTe}-x\%\text{MgSe}$  ( $0 \leq x \leq 6$ )的热电性能随温度变化曲线

Fig. 4 Temperature dependent thermoelectric properties of  $\text{SnTe}-x\%\text{MgSe}$  ( $0 \leq x \leq 6$ )

(a) Power factor; (b) Thermal conductivity and lattice thermal conductivity; (c) Thermoelectric figure of merit (ZT)

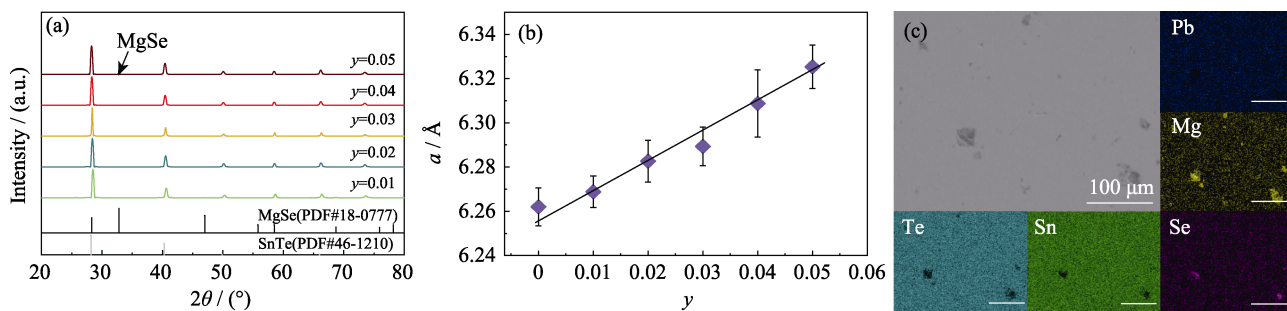


图 5  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ )样品的(a)XRD 图谱和(b)晶格常数,以及(c) $\text{Sn}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  样品的 EDS 图谱

Fig. 5 (a) XRD patterns and (b) lattice parameter for  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ )

samples, and (c) EDS mappings for the sample  $\text{Sn}_{0.95}\text{Pb}_{0.05}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$

MgSe 析出损害了体系的迁移率。如图 6(c)所示, 当  $y \leq 0.04$  时, 随 Pb 掺杂含量提升, Seebeck 系数在中低温提升明显。受态密度有效质量的影响,  $y=0.05$  样品的 Seebeck 系数在高温段的增势变缓。

图 6(d)为样品的功率因子随温度的变化曲线。由于掺 Pb 后中低温段的 Seebeck 系数得到优化, 样品平均功率因子得到大幅提升。 $y=0.04$  样品在

423~873 K 的平均功率因子达到  $19.1 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  (图 6(e))。体系的电子热导率随掺 Pb 含量增大而明显降低(图 6(f)), 总热导率也因此得到大幅度优化(图 6(g)), 这与载流子浓度降低有关。表 1 统计了本研究所有样品的室温热电性能, 它们的热电输运性能均得到优化, ZT 明显提升。

得益于平均功率因子和总热导率优化, 样品的

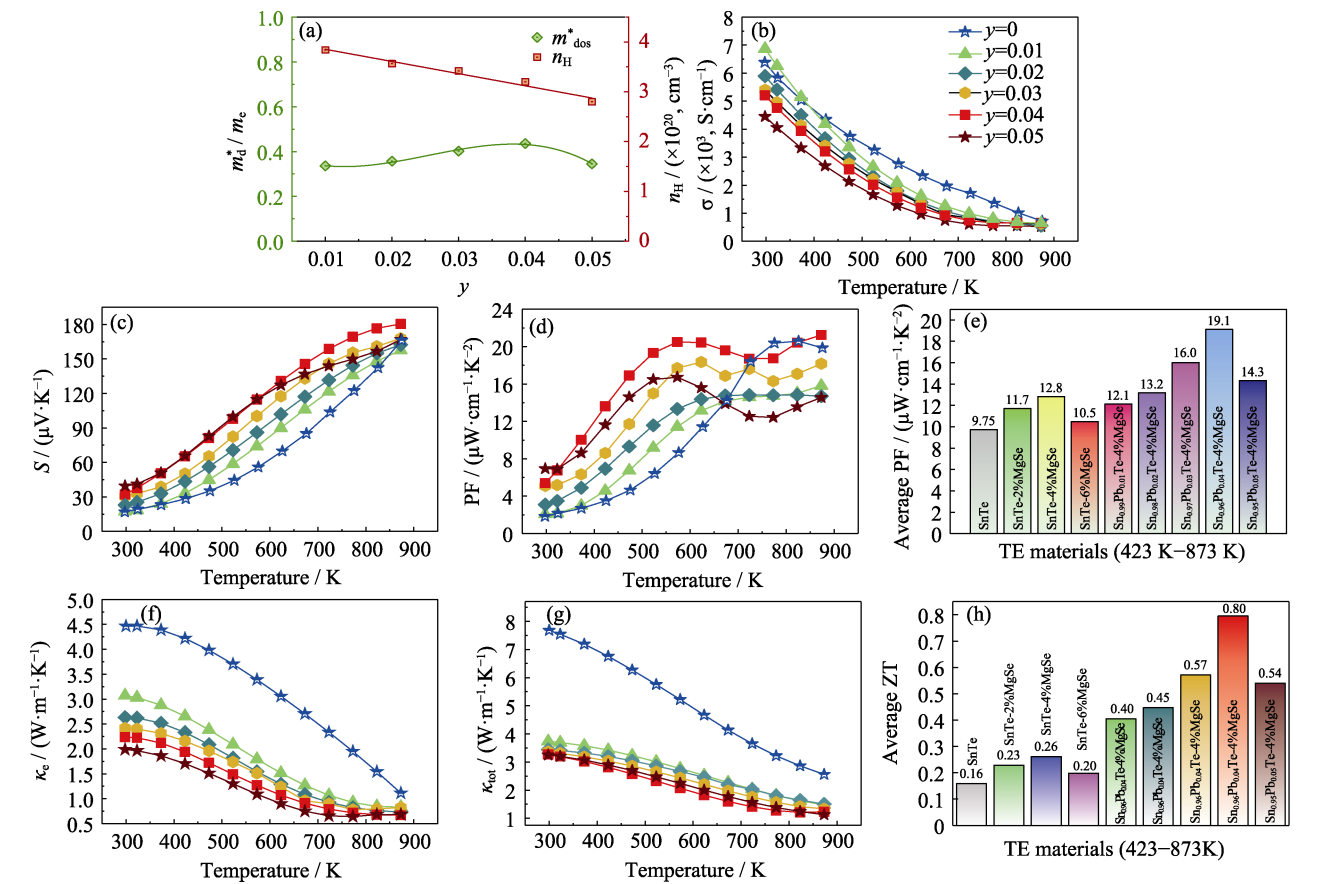


图 6  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ ) 样品的热电性能  
Fig. 6 Thermoelectric properties of  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  samples ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ )  
(a) Houle carrier concentration and mobility; (b) Electrical conductivity; (c) Seebeck coefficient; (d) Power factor; (e) Average power factor; (f) Electronic thermal conductivity; (g) Total thermal conductivity; (h) Average ZT

表 1 本研究中所有样品的室温热电性能参数

Table 1 Thermoelectric properties of $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-x\%\text{MgSe}$ ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ , $0 \leq x \leq 6$ ) at room temperature in this study						
$\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-x\%\text{MgSe}$	$S/(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	$\sigma/(\times 10^3, \text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\text{PF}/(\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$	$n_H/(\times 10^{20}, \text{cm}^{-3})$	$\kappa_{\text{tot}}/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	ZT
$x=0, y=0$	24	7.28	4.2	4.3	8.62	0.015
$x=2, y=0$	15	6.75	1.52	4.21	8.06	0.006
$x=4, y=0$	17	6.2	1.79	4.31	7.68	0.007
$x=6, y=0$	18	6.03	1.95	4.02	7.67	0.008
$x=4, y=0.01$	18	6.87	2.23	3.84	3.74	0.018
$x=4, y=0.02$	23	5.89	3.12	3.56	3.44	0.027
$x=4, y=0.03$	30	5.4	4.86	3.42	3.36	0.043
$x=4, y=0.04$	32	5.2	5.32	3.2	3.27	0.049
$x=4, y=0.05$	39	4.45	6.77	2.8	3.25	0.062



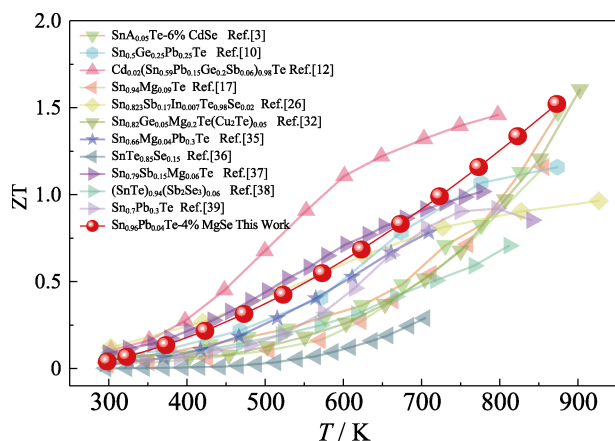


图7 本研究中  $\text{Sn}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  与文献报导的 SnTe 热电性能比较<sup>[3, 10, 12, 17, 26, 32, 35-39]</sup>

Fig. 7 Thermoelectric property comparison of  $\text{Sn}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  in this work with corresponding materials in literature<sup>[3, 10, 12, 17, 26, 32, 35-39]</sup>

平均 ZT 也有了明显提升,  $y=0.04$  样品在 423~873 K 的平均 ZT 为 0.8(图 6(h)), 较未掺 Pb 样品提升了 100%。 $\text{Sn}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  样品在 873 K 的 ZT 达到了 1.5, 明显优于文献<sup>[3, 10, 12, 17, 26, 32, 35-39]</sup>报导的单掺杂样品(图 7)。

### 3 结论

本研究通过真空熔炼和 SPS 烧结制备了一系列 p 型  $\text{Sn}_{1-y}\text{Pb}_y\text{Te}-x\%\text{MgSe}$  ( $0.01 \leq y \leq 0.05$ ,  $0 \leq x \leq 6$ ) 样品, 测试了其热电性能。得到如下结论: 通过在本征 SnTe 中合金化 MgSe, 导致带隙增大, 抑制了 SnTe 在高温段的双极扩散, 提升了高温域的 Seebeck 系数。另一方面引入合金后, 声子散射降低了体系的晶格热导率, 使高温(873 K)热电性能提升了 100%。在合金化 MgSe 的基础上掺杂 Pb 元素, 可以降低体系的载流子浓度, 优化低温域的 Seebeck 系数和电子热导率。最终,  $\text{Sn}_{0.96}\text{Pb}_{0.04}\text{Te}-4\%\text{MgSe}$  样品在 873 K 时 ZT 达到 1.5, 在 423~873 K 的平均 ZT 为 0.8。

### 参考文献:

- [1] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105.
- [2] 陈立东, 王群, 李小亚. 环境友好型能源技术—热电转换技术. 中国科技成果, 2005, (13): 34.
- [3] AN D, WANG J, ZHANG J, *et al.* Retarding Ostwald ripening through Gibbs adsorption and interfacial complexions leads to high-performance SnTe thermoelectrics. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(10): 5469.
- [4] LIU W, JIE Q, KIM H S, *et al.* Current progress and future challenges in thermoelectric power generation: from materials to devices. *Acta Materialia*, 2015, **87**: 357.

- [5] YOON J S, SONG J M, RAHMAN J U, *et al.* High thermoelectric performance of melt-spun  $\text{Cu}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  by synergetic effect of carrier tuning and phonon engineering. *Acta Materialia*, 2018, **158**: 289.
- [6] LU W, HE T, LI S, *et al.* Thermoelectric performance of nanostructured In/Pb codoped SnTe with band convergence and resonant level prepared via a green and facile hydrothermal method. *Nanoscale*, 2020, **12**(10): 5857.
- [7] PEI Y, WANG H, SNYDER G J. Band engineering of thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2012, **24**(46): 6125.
- [8] SUN P, KUMAR K R, LYU M, *et al.* Generic Seebeck effect from spin entropy. *The Innovation*, 2021, **2**(2): 100101.
- [9] ZOU T, QIN X, ZHANG Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance of beta- $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  based nanocomposites through combined effects of density of states resonance and carrier energy filtering. *Scientific Reports*, 2015, **5**: 17803.
- [10] XIE G, LI Z, LUO T, *et al.* Band inversion induced multiple electronic valleys for high thermoelectric performance of SnTe with strong lattice softening. *Nano Energy*, 2020, **69**: 104395.
- [11] CHEN L, SHI X, QIU P, *et al.* Application of entropy engineering in thermoelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 347.
- [12] ZHANG Q, GUO Z, WANG R, *et al.* High-performance thermoelectric material and module driven by medium-entropy engineering in SnTe. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(35): 2205458.
- [13] TAN G, SHI F, SUN H, *et al.* SnTe-AgBiTe<sub>2</sub> as an efficient thermoelectric material with low thermal conductivity. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**(48): 20849.
- [14] HE W, LI N, WANG H, *et al.* Multiple effects promoting the thermoelectric performance of SnTe by alloying with CuSbTe<sub>2</sub> and CuBiTe<sub>2</sub>. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(44): 52775.
- [15] TAN G, SHI F, HAO S, *et al.* Valence band modification and high thermoelectric performance in SnTe heavily alloyed with MnTe. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(35): 11507.
- [16] WU G, GUO Z, ZHANG Q, *et al.* Refined band structure plus enhanced phonon scattering realizes thermoelectric performance optimization in CuI-Mn codoped SnTe. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(22): 13065.
- [17] BANIK A, SHENOY U S, ANAND S, *et al.* Mg alloying in SnTe facilitates valence band convergence and optimizes thermoelectric properties. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(2): 581.
- [18] TAN G, ZHAO L D, SHI F, *et al.* High thermoelectric performance of p-type SnTe via a synergistic band engineering and nanostructuring approach. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(19): 7006.
- [19] AL RAHAL AL ORABI R, MECHOLSKY N A, HWANG J, *et al.* Band degeneracy, low thermal conductivity, and high thermoelectric figure of merit in SnTe-CaTe alloys. *Chemistry of Materials*, 2015, **28**(1): 376.
- [20] TAN X F, DUAN S C, WANG H X, *et al.* Multi-doping in SnTe: improvement of thermoelectric performance due to lower thermal conductivity and enhanced power factor. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(3): 335.
- [21] TAN G, ZEIER W G, SHI F, *et al.* High thermoelectric performance SnTe-In<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> solid solutions enabled by resonant levels and strong vacancy phonon scattering. *Chemistry of Materials*, 2015, **27**(22): 7801.
- [22] ZHOU M, GIBBS Z M, WANG H, *et al.* Optimization of thermoelectric efficiency in SnTe: the case for the light band. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(38): 20741.
- [23] BANIK A, VISHAL B, PERUMAL S, *et al.* The origin of low thermal conductivity in  $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ : phonon scattering via layered

- intergrowth nanostructures. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9(6)**: 2011.
- [24] SHENOY U S, BHAT D K. Bi and Zn co-doped SnTe thermoelectrics: interplay of resonance levels and heavy hole band dominance leading to enhanced performance and a record high room temperature ZT. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, **8(6)**: 2036.
- [25] ALLAOUI I, BENYOUSSEF A, EL KENZ A. Two-dimensional SnTe/Sb van der Waals heterostructure for photovoltaic application. *Solid State Sciences*, 2021, **121**: 106736.
- [26] WANG D, ZHANG X, YU Y, *et al.* Enhancing thermoelectric performance of SnTe via stepwisely optimizing electrical and thermal transport properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, **773**: 571.
- [27] GUO C, WANG D, ZHANG X, *et al.* One-one correspondence between n-type SnTe thermoelectric and topological phase transition. *Chemistry of Materials*, 2022, **34(7)**: 3423.
- [28] TANG J, GAO B, LIN S, *et al.* Manipulation of band structure and interstitial defects for improving thermoelectric SnTe. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28(34)**: 1803586.
- [29] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 1996, **6(1)**: 15.
- [30] PERDEW J P, BURKE K, E M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 1996, **77(18)**: 3865.
- [31] BLÖCHL P E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994, **50(24)**: 17953.
- [32] TANG J, YAO Z, CHEN Z, *et al.* Maximization of transporting bands for high-performance SnTe alloy thermoelectrics. *Materials Today Physics*, 2019, **9**: 100091.
- [33] LITTLEWOOD P B, MIHAILA B, SCHULZE R K, *et al.* Band structure of SnTe studied by photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2010, **105(8)**: 086404.
- [34] MUTHAIAH R, GARG J. Thermal conductivity of magnesium selenide (MgSe)—a first principles study. *Computational Materials Science*, 2021, **198**: 110679.
- [35] ROYCHOWDHURY S, SHENOY U S, WAGHMARE U V, *et al.* An enhanced seebeck coefficient and high thermoelectric performance in p-type In and Mg co-doped  $\text{Sn}_{1-x}\text{Pb}_x\text{Te}$  via the co-adjuvant effect of the resonance level and heavy hole valence band. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5(23)**: 5737.
- [36] BANIK A, BISWAS K. Lead-free thermoelectrics: promising thermoelectric performance in p-type  $\text{SnTe}_{1-x}\text{Se}_x$  system. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(25)**: 9620.
- [37] FU T, XIN J, ZHU T, *et al.* Approaching the minimum lattice thermal conductivity of p-type SnTe thermoelectric materials by Sb and Mg alloying. *Science Bulletin*, 2019, **64(14)**: 1024.
- [38] LIU X, ZHANG B, CHEN Y, *et al.* Achieving enhanced thermoelectric performance in  $(\text{SnTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$  and  $(\text{SnTe})_{1-y}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_y$  synthesized via solvothermal reaction and sintering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(40)**: 44805.
- [39] BHAT D K, SHENOY U S. SnTe thermoelectrics: dual step approach for enhanced performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **834**: 155181.