

非化学计量比  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  化合物制备及热电性能\*杜保立<sup>1)2)</sup> 徐静静<sup>1)</sup> 鄢永高<sup>1)</sup> 唐新峰<sup>1)†</sup>

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 454000)

(2009年11月19日收到;2010年5月5日收到修改稿)

采用高纯元素直接熔融、淬火并结合放电等离子烧结方法制备了非化学计量比  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 系列样品,研究了不同 Te 含量在 300—600 K 范围内对样品热电性能的影响规律. 结果表明:随着 Te 含量的增加,  $\text{Ag}^+$  离子空位浓度增加,空穴浓度和电导率大幅度提高, Seebeck 系数减小. 热导率随 Te 过量程度的增加略有增加,但所有 Te 过量样品的晶格热导率均介于 0.32—0.49 W/mK 之间,低于化学计量比样品的值,接近理论最低晶格热导率.  $\text{AgSbTe}_{2.01}$  ( $x=0.01$ ) 样品具有最佳的综合热电性能,其热电优值 ZT 在 562 K 达到 1.41,与  $\text{AgSbTe}_2$  化合物相比增加了 15%.

**关键词:**  $\text{AgSbTe}_2$ , 非化学计量比, 热电性能, 热导率

**PACS:** 84.60.Rb, 72.20.-i

## 1. 引言

热电材料的转化效率取决于无量纲热电优值 ZT ( $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha, \sigma$  分别为样品 Seebeck 系数、电导率,  $\kappa$  为样品的热导率). ZT 值的提高要求材料在保持较高电性能 ( $\alpha^2 \sigma$ ) 的前提下尽可能降低材料的晶格热导率 ( $\kappa_L$ ). 众多研究表明, 半导体超晶格低维结构<sup>[1-3]</sup>和具有纳米微结构的块体材料<sup>[4-9]</sup>能通过晶界额外散射声学声子从而具有较低的晶格热导率,但由于服役过程中晶粒的生长以及纳米结构对制备条件的复杂要求大大限制了其实际应用.

$\text{AgSbTe}_2$  材料是 I-V-VI 族化合物中的一种,其典型特点是在不包含纳米精细结构的情况下具有接近理论最低极限的晶格热导率<sup>[10,11]</sup>. Wernick 等<sup>[12]</sup>采用熔融法首先合成了该物质,并指出其具有 NaCl 晶体结构. Rosi 等<sup>[13]</sup>最先报道了其热电性能,720 K 时该化合物 ZT 值达到 1.3. 2008 年 Wang 等<sup>[14]</sup>采用高能球磨结合放电等离子烧结 (SPS) 技术制备了  $\text{AgSbTe}_2$  多晶材料,样品致密度约 80%,

最低热导率仅 0.39 W/mK. 空洞作为热势垒大大降低了晶格热导率,其 ZT 在 673 K 时达到 1.59. Morellid 等<sup>[10]</sup>和 Ye 等<sup>[15]</sup>研究认为该体系具有较低热导率的原因主要是由于晶格振动非简谐性引起的本征的强烈的声子-声子散射造成的,与具体的制备方法关系较小. 这为寻找高性能热电材料提供了除结构纳米化之外的新的途径. Morellid 等人<sup>[10]</sup>指出  $\text{AgSbTe}_2$  介电常数较大,对离化杂质有较强的屏蔽作用,使得该体系在重掺杂情况下同时具有较高的载流子浓度和较大的迁移率成为可能. 因此可以通过调节载流子浓度的方法优化材料的电输运性能.

未掺杂的  $\text{AgSbTe}_2$  因为  $\text{Ag}^+$  空位的存在是一种 p 型半导体材料<sup>[15]</sup>. 由于一价金属离子是其组成部分之一,无法通过更低价态的阳离子掺杂或替代的方法调节空穴浓度优化电输运性能. 理论上, p 型掺杂只能通过调节化学计量比的途径进行<sup>[16]</sup>. 本研究中通过调节 Te 的过量程度,在较宽的范围内调节了体系的载流子浓度. 结果表明,Te 适当过量能在保持较低热导率的前提下大大优化其电输运性能, ZT 值达到了 1.4 以上.

\* 国家重点基础研究发展计划 (批准号:2007CB607501) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

## 2. 实验

$\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 多晶材料通过元素直接熔融、淬火结合放电等离子烧结技术制备. 将高纯元素 Ag(99.95%, 丝状), Sb(99.9999%, 块状), Te(99.999%, 块状) 按照以上化学式的计量比称量, 置于内壁预先沉积碳化膜的石英管中, 在真空度  $10^{-3}$  Pa 条件下密封. 然后置于熔融炉中, 以 1 K/min 的速率缓慢加热到 973 K, 熔融 10 h, 缓慢冷却至 823 K 后于过饱和盐水中淬火. 为了保证成分的均匀性, 熔融过程中缓慢摇摆 1—2 h. 放电等离子烧结在真空中进行, 烧结时间和烧结温度分别为 5 min 和 723 K, 烧结压力 35 MPa. 所有样品的相对致密度介于 96%—98% 之间.

样品的物相组成采用 X 射线衍射 (XRD, X'Pert PRO-PANalytical,  $\text{CuK}\alpha$ ) 结合差示扫描量热分析 (DSC, TA, Q20) 得到 (升温速率, 30 K/min; 样品质量, 10 mg). 材料的微结构用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, HITACHI S4800) 观察. 室温下 Hall 系数  $R_H$  和电阻率  $\rho$  用 Van de Pauw 方法在 Hall 效应测试系统 (Accent, HL5500PC) 上同时测得. 采用单一载流子近似, 样品室温下载流子浓度  $N$  及载流子迁移率  $\mu_H$  采用公式 ( $N = 1/qR_H$ , 其中  $q$  为电子电量;  $\mu_H = R_H/\rho$ ) 计算得到. 样品高温电导率和 Seebeck 系数用 ZEM-1 热电测试装置在 He 气氛中同时测得. 样品的热导率 ( $\kappa$ ) 由热扩散系数 ( $\lambda$ )、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, 材料热电性能测试温区为 300—600 K.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 相组成与微结构

图 1 为烧结后样品的 XRD 图谱与标准图谱的比较. 可以看出, 样品主相具有面心立方岩盐结构,  $Fm\bar{3}m$  空间群. 其中  $x=0.05$  样品中含有少量的  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  第二相, 但没有发现单质 Te 对应衍射峰. 图 2 给出了样品的 DSC 热流曲线. 尽管  $x=0, 0.01, 0.02$  的样品 XRD 显示为单相, 但 DSC 曲线在 425 K 附近出现微弱的与  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的  $\alpha$ - $\beta$  相变<sup>[17-19]</sup> 对应

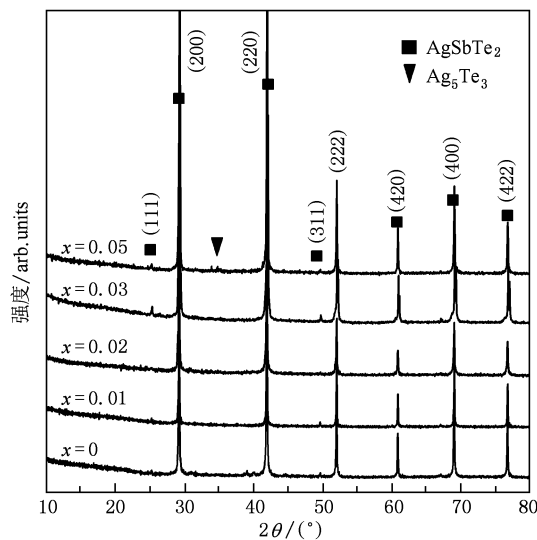


图 1  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 样品的 XRD 图谱

的吸热峰, 和  $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的赝二元相图<sup>[20]</sup> 相一致. 其他样品中未见相应的相变吸热峰. 从吸热峰的积分面积来看,  $x=0.01, 0.02$  样品吸热峰较  $x=0$  样品显著减小, 表明随着 Te 含量的增加, 材料中  $\text{Ag}_2\text{Te}$  杂相的含量显著降低. 结合 XRD 结果, 我们认为,  $x=0, 0.01, 0.02$  样品含有少量  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , 但含量随  $x$  增加逐渐减少,  $x=0.03$  样品为单相,  $x=0.05$  样品含有少量  $\text{Ag}_5\text{Te}_3$  杂相. 由于相图中三元中间化合物的化学计量比并非 1:1:2, 故单相  $\text{AgSbTe}_2$  无法从摩尔比  $\text{Ag}:\text{Sb}:\text{Te} = 1:1:2$  的熔体中通过缓冷得到, 传统区融法<sup>[19]</sup> 和熔融法<sup>[20]</sup> 所制样品中均含有大量的成分为  $\text{Ag}_2\text{Te}$  或  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  的 Widmansätten

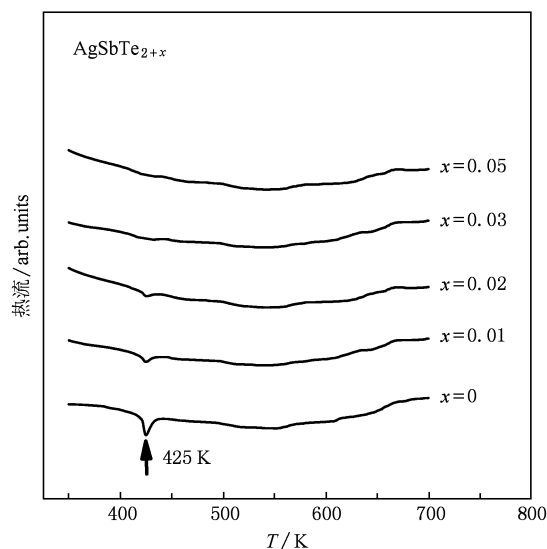


图 2  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 样品的 DSC 曲线

沉淀组织. 对比可见, 本工作中采用的通过 Te 的少量过量抑制  $\text{Ag}_2\text{Te}$  第二相形成的方法是行之有效的, 即在 Te 含量略大于化学计量比的条件下即可显著改善最终产物的相结构.

图 3(a) 为烧结后  $x=0$  样品的自由断裂面场发射扫描电镜照片. 可以看出, 样品晶粒发育完全, 可以排除空洞对热导率的影响. 这一点不同于 Wang 等人<sup>[14]</sup> 的样品, 图 3(b)–(d) 给出了  $x=0, 0.03, 0.05$  样品的背散射图像, 结果表明, 所有样品中均无明显第二相的沉积区域, 未出现文献中报道的微米级 Widmansättten 组织结构<sup>[19–21]</sup>. 为了明确  $x=0$ ,

0.01 的样品中少量  $\text{Ag}_2\text{Te}$  的存在形态, 图 3(e), (f) 给出了对应样品的高倍扫描电镜照片, 其中  $x=0$  样品基体晶粒表面均匀分布有尺度介于 20–50 nm 的纳米第二相颗粒. 从相图和 DSC 分析结果可以初步判断为  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .  $x=0.01$  样品照片中未见第二相的出现, 这说明该样品中第二相的含量极少或者第二相以更小的尺度存在, 以至于无法在扫描电镜照片中观察到. 从纳米微结构能增加对声学声子散射的角度<sup>[4, 22–24]</sup> 来讲, 均匀分布的纳米第二相有利于降低材料的晶格热导率, 这将对材料的热电性能产生重要的影响.

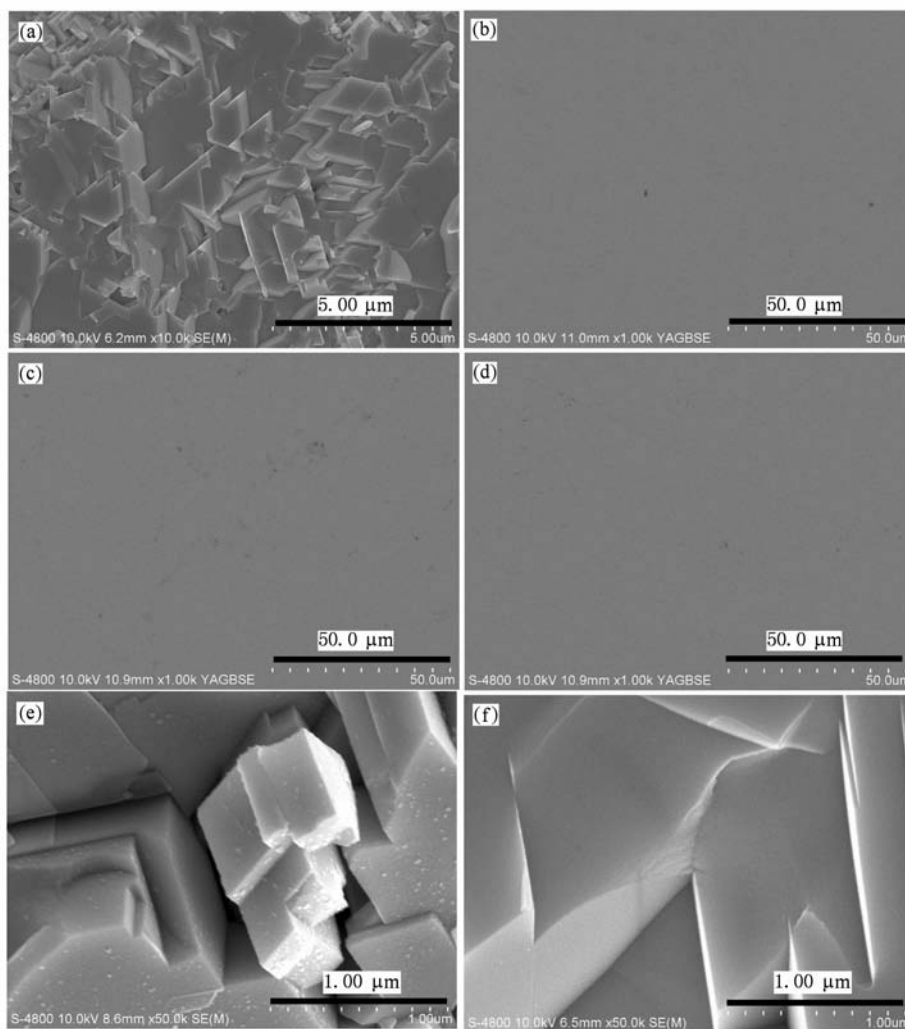


图 3  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  材料的 FESEM 照片 (a) 二次电子相  $x=0$ ; (b)–(d) 背散射电子相  $x=0, 0.03, 0.05$ ; (e), (f) 二次电子相  $x=0, 0.01$

### 3.2. 电性能

图 4 给出了不同 Te 含量样品的电导率与温度的关系图. 当  $x=0$  时, 样品室温电导率约为  $1.7 \times$

$10^4 \text{ S/m}$ , 随温度的升高在 535 K 附近达到最小值  $1.06 \times 10^4 \text{ S/m}$  后迅速增加, 表现为典型的半导体传导特性, 与文献报道相一致<sup>[25]</sup>. 对于 Te 过量较多样品, 电导率在整个测试温区随温度增加逐渐增

加,说明掺杂样品的带隙进一步降低,样品在室温附近已进入本征激发温区,这可能与 Ag 空位引入的杂质态能级有关<sup>[25]</sup>. 随着  $x$  的增加,样品电导率显著增加,当  $x=0.05$  时,样品电导率最大,在 591 K 时达到  $2.98 \times 10^4$  S/m,相对于 Te 未过量样品增加了 75%. 表 1 给出了样品的 Hall 系数  $R_H$ 、载流子浓度  $N$  和迁移率  $\mu_H$  的测试结果. 所有样品的 Hall 系数均为正值,未出现文献中报道的反常 Hall 现象<sup>[19]</sup>,从侧面说明本研究所制样品中  $Ag_2Te$  第二相的含量较少. 载流子浓度随  $x$  的增加显著提高,迁移率逐渐减小. Ye 等<sup>[15]</sup> 计算表明, $AgSbTe_2$  中各离子与晶格之间的束缚力均较弱 ( $(2-4) \times 10^4$  dyn/cm) ( $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ ). 其中  $Ag^+$  与  $AgSbTe_2$  晶格间的束缚最弱,形成  $Ag^+$  空位在能量上是最有利的. 这说明  $AgSbTe_2$  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,在本实验中,过量 Te 的添加使得晶格中阴离子数相对增加,阳离子数相对减少,必然引起  $Ag^+$  空位浓度的增加,从而提高空穴浓度. 即通过调节 Te 的化学计量比,可以在较宽的范围调节载流子浓度,优化体系的电输运性能.

表 1  $AgSbTe_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 样品的室温输运特性

样品	$x=0.00$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$	$x=0.05$
$R_H / 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ C}^{-1}$	3.98	3.61	2.04	1.62	0.98
$N / 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	1.57	1.73	3.07	3.85	6.34
$\mu_H / \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	74.8	70.7	41.8	39.8	27.7

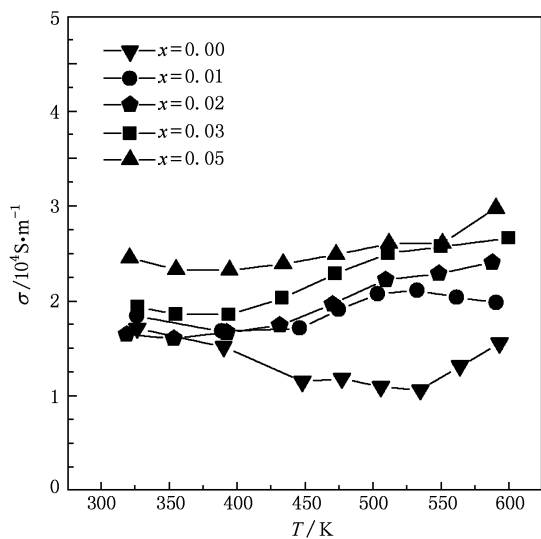


图 4 温度对  $AgSbTe_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 化合物电导率的影响

图 5 给出了不同 Te 含量样品的 Seebeck 系数

随温度变化的关系图. 样品的 Seebeck 系数在整个测试温区均为正值,表明是 p 型传导.  $x=0$  样品的 Seebeck 系数最高,在 506 K 时达到  $302 \mu\text{V}/\text{K}$ ,高于文献中报道的结果<sup>[26]</sup>. 随着 Te 过量程度的增加,Seebeck 系数逐渐减小,在高温区下降尤为明显,与电导率随温度的变化曲线相对应,这主要是由于高温区本征激发造成的载流子浓度增加引起的.

根据以上所示电导率和 Seebeck 系数的值,计算得到了化合物的功率因子 PF ( $\alpha^2 \sigma$ ),结果如图 6 所示.  $x=0$  样品由于较小的电导率使得功率因子较小,在整个温区徘徊于  $1.0 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  左右. 随着 Te 含量的增加,电导率迅速增加,功率因子也随之显著提高.  $x=0.05$  样品功率因子在 500 K 附近达到  $1.35 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  以上,但在高温下由于 Seebeck 系数的快速下降而急剧减小. 值得注意的是, $x=0.01$  和  $x=0.03$  样品的功率因子在整个温区均达到  $1.1 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  以上,最大值达  $1.35 \text{ mW}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$  左右,高于文献中报道的值<sup>[14,27]</sup>.

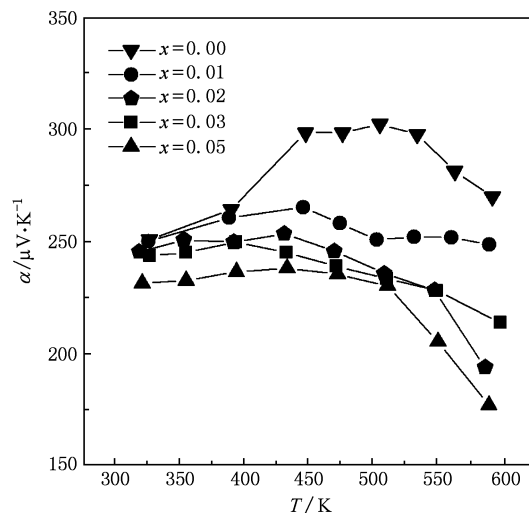


图 5 温度对  $AgSbTe_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 化合物 Seebeck 系数的影响

### 3.3. 热性能

图 7 给出了热导率随温度的变化曲线. 所有样品热导率在整个温区介于  $0.52-0.63 \text{ W}/\text{mK}$  之间,随温度变化基本不变. 热导率随  $x$  的增加先减小后增加,其中  $x=0.01$  样品具有最低的总热导率.

为了研究晶格热导率随温度的变化关系,我们采用 Wiedemann-Franz 公式计算了样品的晶格热导率,即  $\kappa_l = \kappa - L\sigma T$ ,其中  $\sigma$  为样品电导率, $T$  为绝

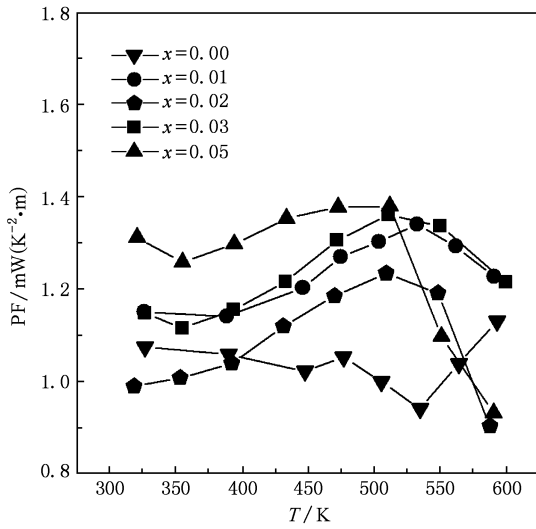


图6 温度对  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 化合物功率因子的影响

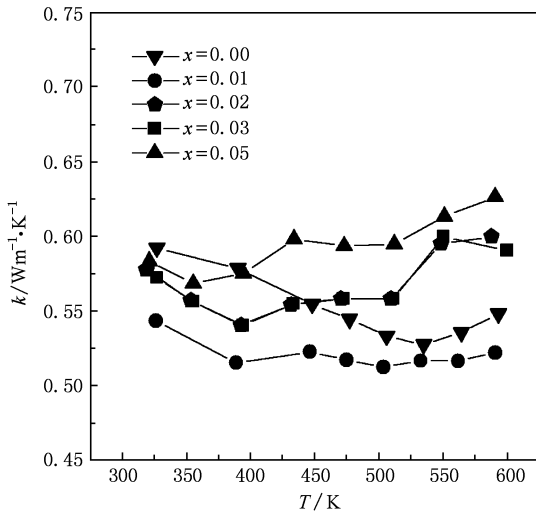


图7 温度对  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 化合物热导率的影响

对温度,  $L$  为洛伦兹数, 取  $L = 0.7L_0$  [27],  $L_0 = \pi^2/3(k_B/e)^2$ . 晶格热导率随温度的变化关系如图8所示, 所有样品的晶格热导率介于 0.32—0.49 W/mK 之间, 随温度的增加逐渐降低, 表现为声学声子热传导机理, 与文献[28]预言的理论最低热导率非常相近, 结合其他制备方法的热导率数据, 说明该化合物在无需特殊加工工艺的条件下确实具有本征的极低晶格热导率. 这与  $\text{AgSbTe}_2$  化合物中各元素原子质量较大和阴阳离子间较弱的键和 (Te 的 5p 与 Ag 的 4d 和 Sb 的 5p 之间) 引起的光学声子模式软化有关 [15]. 频率较为接近的光学声子和声学声子在传热的过程中的强烈散射使得该材料的热导

率限制在理论最低值附近. 此外, 虽然 Te 过量较多样品的总热导率较  $x=0$  样品有一定程度的增加, 但从图8可以看出, 所有 Te 过量样品的晶格热导率均较  $x=0$  样品有进一步的降低. 说明本研究中调节 Te 的化学计量比在提高电性能的同时, 样品的热性能也可以得到一定程度的优化. 这可能与 Te 过量样品中  $\text{Ag}^+$  空位造成的晶格畸变或者少量第二相引入的特殊微结构有关. 文献表明二者均可以通过增加对传热声子的散射进一步降低体系晶格热导率 [22—24]. 因此, 在考虑不同元素对该化合物掺杂影响的研究中可同时考虑 Te 的适当过量.

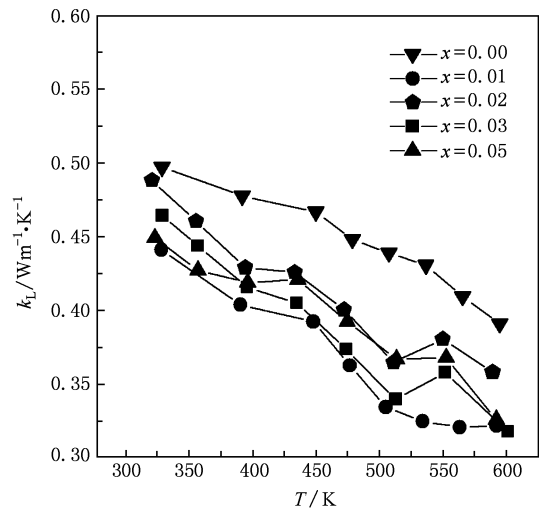


图8 温度对  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 化合物晶格热导率的影响

### 3.4. 热电优值 ZT

图9给出了 ZT 值随温度的变化曲线.  $x=0$  样

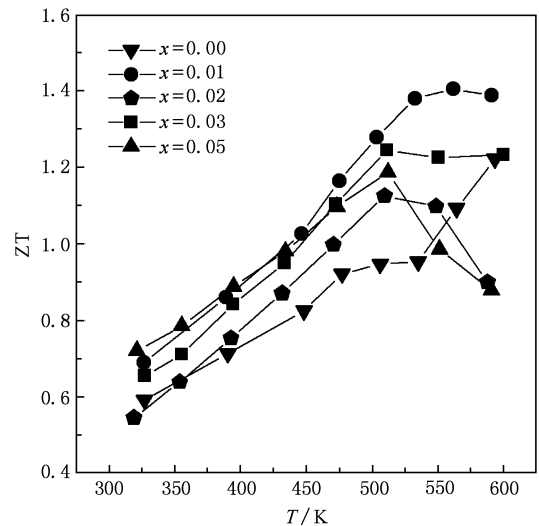


图9 温度对  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) 化合物热电优值的影响

品的 ZT 值随温度的升高而增加,在 593 K 时达到 1.22,高于文献中报道的结果<sup>[18,26,27]</sup>. 随着  $x$  的增加,ZT 值先增加后减小. 对于 Te 过量较多的样品,ZT 最大值对应的温度向低温方向移动. 当 Te 过量 0.01 时,AgSbTe<sub>2.01</sub> 化合物具有最佳的综合热电性能,其 ZT 值在 562 K 达到 1.41,与 Te 不过量 AgSbTe<sub>2</sub> 化合物相比,ZT 增加了 15%.

#### 4. 结 论

本文采用高纯元素直接熔融、淬火并结合放电等离子烧结方法制备了 AgSbTe<sub>2+x</sub> ( $x = 0-0.05$ ) 系列样品,系统研究了 Te 含量对样品热电性能的影响

规律,得到结论如下:

1. 随着  $x$  的增加,样品中 Ag<sub>2</sub>Te 杂相的含量迅速减少. 当  $x = 0.03$  时,样品为单相,继续增大 Te 含量样品中出现少量 Ag<sub>5</sub>Te<sub>3</sub> 第二相.
2. 随着 Te 含量的增加,载流子浓度和电导率迅速增加,Seebeck 系数减小,功率因子相对于化学计量比样品有大幅优化.
3. Te 过量较多样品总热导率相对于化学计量比样品有所增加,但晶格热导率均低于化学计量比样品的值,接近理论最低晶格热导率.
4. 当 Te 过量 0.01 时,AgSbTe<sub>2.01</sub> 化合物具有最佳的综合热电性能,其 ZT 值在 562 K 达到 1.41,与 Te 不过量 AgSbTe<sub>2</sub> 化合物相比,ZT 增加了 15%.

- [1] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597
- [2] Harman T C, Walsh M P, Laforge B E, Turner G W 2005 *J. Electron Mater.* **34** L19
- [3] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, LaForge B E 2002 *Science* **297** 2229
- [4] Hsu K F, Loo S, Guo F, Chen W, Dyck J S, Uher C, Hogan T, Polychroniadis E K, Kanatzidis M G 2004 *Science* **303** 818
- [5] Yang S H, Zhu T J, T Sun, J He, Zhang S N, Zhao X B 2008 *Nanotechnology* **19** 245707
- [6] Li H, Tang X, Su X, Zhang Q 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 202114
- [7] Su X L, Tang X F, Li H, Deng S K 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 6488 (in Chinese) [苏贤礼、唐新峰、李 涵、邓书康 2008 物理学报 **57** 6488]
- [8] Xiong C, Deng S K, Tang X F, Qi Q, Zhang Q J 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1190 (in Chinese) [熊 冲、邓书康、唐新峰、祁 琼 2008 物理学报 **57** 1190]
- [9] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 287
- [10] Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 035901
- [11] Hockings E F 1959 *J. Phys. Chem. Solids.* **10** 341
- [12] Wernick J H, Benson K E 1957 *J. Phys. Chem. Solids.* **3** 157
- [13] Rosi F D, Hockings E F, Lindenblad N E 1961 *RCA Rev.* **22** 82
- [14] Wang H, Li J, Zhou M, Sui T 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 202106
- [15] Ye L H, Hoang K, Freeman A J, Mahanti S D, He J, Tritt T M, Kanatzidis M G 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245203
- [16] Jovovic V, Heremans J 2009 *J. Electron Mater.* **38** 1504
- [17] Ragimov S S, Aliev S A 2007 *Inorg. Mater.* **43** 1184
- [18] Wojciechowski K T, Schmidt M 2009 *Phys. Rev. B* **79** 184202
- [19] Wolfe R, Wernick J, Haszko S 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1959
- [20] Sugar J D, Medlin D L 2009 *J. Alloys Comp.* **478** 75
- [21] Armstrong R W, Jr J W F, Tiller W A 1960 *J. Appl. Phys.* **31** 1954
- [22] Zhu G H, Lee H, Lan Y C, Wang X W, G Joshi, Wang D Z, Yang J, Vashaee D, Guilbert H, Pillitteri A, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z F 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 196803
- [23] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nature Mater.* **7** 105
- [24] Pei Y, Morelli D T 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 122112
- [25] Hoang K, Mahanti S D, Salvador J R, Kanatzidis M G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 156403
- [26] Su T, Jia X, Ma H A, Yu F R, Tian Y J, Zuo G H, Zheng Y J, Jiang Y P, Dong D, Deng L, Qin B, Zheng S Z 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 073713
- [27] Jovovic V, Heremans J P 2008 *Phys. Rev. B* **77** 245204
- [28] David G C, Watson S K, Pohl R O 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6131

# Synthesis and thermoelectric properties of nonstoichiometric $\text{AgSbTe}_{2+x}$ compounds \*

Du Bao-Li<sup>1)2)</sup> Xu Jing-Jing<sup>1)</sup> Yan Yong-Gao<sup>1)</sup> Tang Xin-Feng<sup>1)†</sup>

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 454000, China)

(Received 19 November 2009; revised manuscript received 5 May 2010)

## Abstract

Nonstoichiometric  $\text{AgSbTe}_{2+x}$  ( $x=0-0.05$ ) compounds have been prepared by combining melting-quench and spark plasma sintering. The effects of excessive Te on thermoelectric properties were investigated at 300 K to 600 K. Results indicated that the concentration of  $\text{Ag}^+$  ion vacancy, hole concentration and electrical conductivity increase remarkably with the increasing amount of Te, while the Seebeck coefficient decreases. In addition, the total thermal conductivity of the samples increases slightly as Te content increases. The lattice thermal conductivities of nonstoichiometric samples range from 0.32 to 0.49 W/mK, which are less than the value of the stoichiometric sample, and close to the theoretical minimum thermal conductivity. For  $\text{AgSbTe}_{2.01}$  ( $x=0.01$ ), a maximum figure of merit  $ZT=1.41$  was obtained at 562K. This value is 15% higher than that of the stoichiometric sample.

**Keywords:**  $\text{AgSbTe}_2$ , nonstoichiometric, thermoelectric properties, thermal conductivity

**PACS:** 84.60.Rb, 72.20.-i

\* Project supported by the National Basic Research Program of China(973) (Grant No.2007CB607501).

† Corresponding author. E-mail: tangxf@whut.edu.cn