

# Ag 掺杂对 p 型 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ 化合物热电性能的影响规律

余波<sup>†</sup>

(中船重工第七一二研究所, 武汉 430064)

(2012 年 2 月 20 日收到; 2012 年 5 月 25 日收到修改稿)

采用熔融缓冷技术制备了不同 Ag 掺杂量的 p 型  $\text{Ag}_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}$  化合物, 系统地研究了 Ag 掺杂对所得材料的相组成、微结构及其热电传输性能. Ag 的掺入显著增加了材料的空穴浓度, 但是材料的空穴浓度远小于 Ag 作为单电子受主时理论空穴浓度, 且在掺杂量为 5% 时未出现任何第二相, 这表明 Ag 在可能进入晶格间隙位置而作为电子施主, 起到补偿作用. 随着 Ag 掺杂量的增加, 样品的电导率逐渐增加, 而 Seebeck 系数表现出复杂的变化趋势: 在低于 450 K 时逐渐增加, 而在温度大于 450 K 时逐渐降低, 这主要源于材料复杂的价带结构. 由于空穴浓度的优化和重空穴带的主导作用, 1% Ag 掺杂样品获得最大的功率因子, 在 750 K 可达  $2.1 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ . 此外, Ag 的掺入引入的点缺陷大幅散射了传热声子, 使得晶格热导率随着 Ag 掺杂量的增加逐渐降低. 结果 1% Ag 掺杂样品在 750 K 时获得了最大的热电优值  $ZT = 1.05$ , 相比未掺样品提高了近 50%, 这一数值同商业应用的 p 型 PbTe 材料的性能相当. 但是 Sn 取代显著降低了有毒重金属 Pb 的用量, 这对 PbTe 基材料的商业化应用及其环境相适性具有重要意义.

**关键词:** Ag 掺杂, Sn 固溶, 空穴浓度, 热电性能

**PACS:** 71.20.Nr, 71.20.-b, 72.15.Eb, 72.15.Jf

## 1 引言

热电转换技术由于能够实现热能和电能是直接相互转换, 在能源危机日益严重的今天受到了越来越多的关注. 材料的热电性能可由无量纲热电优值  $ZT$  来表征, 其定义为  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 这里  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热导率,  $T$  为绝对温度. 由于决定材料热电性能的物理量之间的相互关联性, 提高材料的热电性能可协同调控材料的电热传输性能<sup>[1-3]</sup>. PbTe 合金及其固溶体诸如  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$  (LAST) 和  $\text{AgGeSbTe}$  (TAGS) 等是中温领域最好的热电材料之一, 材料通过掺杂可制成 p 型和 n 型材料, 且其  $ZT$  均大于 1.5, 是现阶段热电优值最好的 p-n 对材料之一<sup>[4-7]</sup>. PbTe 合金及其固溶体具有合成工艺简单, 易于产业化应

用等优点, 在航天航空等领域已经得到了一定的应用. 现今除了中高温应用上的工程技术问题外(如封装、稳定性和高温焊接等), 限制该材料得到更为广泛的商业化应用的主要因素是剧毒的 Pb 元素和稀少昂贵的 Te 元素的使用, 这使得材料的使用成本高昂, 环境相适性差<sup>[8,9]</sup>. 因为 PbTe 的导带主要是 Te 的 5p 轨道组成且空穴主要在 Te 的子晶格传输, 利用 Sn 或 Ge 取代 Pb 来制备 p 型的 (Pb, Sn, Ge) Te 材料可以在保持材料高迁移率的同时增加对声子的固溶合金化散射, 从而提高  $\mu/\kappa_L$  ( $\mu$  为迁移率,  $\kappa_L$  晶格热导率) 的比值, 在降低 Pb 用量的同时提高材料的热电性能<sup>[10]</sup>. 其中 SnTe 和 PbTe 可以在整个区间内形成固溶体  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $x = 0-1.0$ ), 当  $x = 0.5$  时, 因为具有最大质量波动而强烈散射声子, 使得材料具有最低的晶格热导率, 从而表现出最大的热电优值. 此外, 随着 Sn 含量的变化,

<sup>†</sup> E-mail: babyone0607@126.com

固溶体的能带结构发生了显著变化, 材料的带宽随着 Sn 含量的增加先降低后增加, 在  $x = 0.65$  附近带隙为零, 且发生能带反转 (价带导带互换). 材料的这种特殊能带结构演变对其热电性能有着重要影响, 并为材料的性能提高提供了契机<sup>[11,12]</sup>.

通常, 优良的热电材料为重掺杂的窄带半导体材料, 而材料的物理量与其载流子浓度的大小密切相关, 对载流子浓度的简单有效调控 (最优的功率因子 ( $\alpha^2\sigma$ ) 和合适的电子热导率) 对优化材料的热电性能至关重要<sup>[13]</sup>. 在 PbTe 基材料中, 价带顶附近的双能谷结构使得 Fermi 能级能够被“钉扎”在重空穴带附近, 此时材料具有较大的状态密度 (Fermi 面附近), 从而使得材料具有优良电传输性能<sup>[5]</sup>. 此外, 随着温度的增加, Pb 原子从八面体空洞中心的偏离而使轻空穴带下移及禁带宽度增加, 从而大大影响了材料的热电传输性能, 同时为材料热电性能的调控尤其是 Fermi 能级附近的态密度的调整提供了契机<sup>[14-16]</sup>. 因此, 对 p 型材料而言, 进行重掺杂将使得 Fermi 能级“钉扎”在重空穴带附近, 使得材料具有高的态密度有效质量, 有可能获得高的电性能和热电优值  $ZT$ <sup>[5,17]</sup>. 因此, 在本研究中, 我们采用 Ag 掺杂 Pb/Sn 位作为电子受主, 优化材料的空穴浓度和引入点缺陷散射降低晶格热导率, 改善材料的热电性能. 随着 Ag 掺杂量的增加, 样品的 Seebeck 系数在 450 K 附近的“交叉”变化表明了样品轻重能谷位置的变化和 Fermi 能级的“钉扎”效果, 这显著增加了材料的 Fermi 面附近的状态密度和改善了材料的电传输性能, 结合晶格热导率的降低使得 1% Ag 掺杂样品在 750 K 时获得最大的  $ZT = 1.05$ , 相比未掺杂样品提高了近 50%.

## 2 实验

按照化学计量比  $\text{Ag}_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}$  ( $x = 0, 0.005, 0.1, 0.2$  和  $0.05$ ) 称取高纯单质原料 Pb 粒、Sn 粒、Ag 丝和 Sb 块, 将称量好的原料真空密封在内径为 17 mm 烘烤干净的石英玻璃管中, 再将玻璃管置于立式熔融炉中, 在 1323 K 保温 120 min, 将玻璃管在熔融炉中按照设定的程序缓慢降温至室温. 将得到的无裂纹的块体材料两面磨平后利用线切割切割成  $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$  的方

条和  $1.5 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$  的方片用于热电性能测试.

试样的相组成通过粉末 X 射线衍射法 (XRD, PANalytical X'Pert Pro X 射线仪) 获得, 所用的 X 射线为 Cu  $K_\alpha$  线 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ); 块体样品的断面二次电子像及抛光面的背散射电子像和元素面分布通过场发射扫描电镜 (FESEM) (Sirion 200 FESEM) 观察. 电导率 ( $\sigma$ ) 和 Seebeck 系数 ( $\alpha$ ) 是在 ZEM-2 型热电性能测试仪上测量得到; 热导率 ( $\kappa$ ) 通过热扩散系数 ( $D$ )、热容 ( $C_p$ ) 和密度 ( $d$ ) 使用公式  $\kappa = DC_p d$  得到, 其中  $D$  采用激光热导仪 (Netzsch LFA 457) 测得,  $C_p$  使用差式扫描量热仪 (Netzsch DSC 404) 测得, 测试的温度范围为 300—750 K, 密度  $d$  利用 Archimedes 原理采用排水法测得, 所得样品的密度从  $7.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  到  $7.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  之间变化, 相对密度均达到 98% 以上; 室温下霍尔系数 ( $R_H$ ) 和电导率 ( $\sigma_H$ ) 用 van der Pauw 方法在霍尔效应测量系统 (Accent HL5500PC) 上同时测量得到的, 所用的磁场强度为 0.513 T, 然后对应样品的空穴浓度 ( $n$ ) 和空穴迁移率 ( $\mu$ ) 可通过公式  $n = 1/e|R_H|$  和  $\mu_H = \sigma/n e$  计算得到.

## 3 结果与讨论

### 3.1 相组成及其微结构

图 1 给出了不同 Ag 掺杂样品的粉末 XRD 图谱, 可以看出所有样品均为单相, 尽管 Sn 的取代使得谱峰均向高角度稍有偏移, 所有谱峰均与立方 PbTe 的标准图谱 (JCPDF#08-0028) 符合较好. 虽然 Ag 的掺杂高达 5%, 但是并未观察到任何 Ag 相关的第二相. 此外, 对高角度的谱峰进行放大可以看出, 随着 Ag 掺杂量的增加, 谱峰逐渐向高角度偏移, 这主要是 Ag 的原子半径 ( $1.6 \text{ \AA}$ ) 要小于 Pb 的原子半径 ( $1.8 \text{ \AA}$ ), 因为 Sn 的原子半径 ( $1.45 \text{ \AA}$ ) 要小于 Ag 的原子半径, 这也表明 Ag 主要是占据 Pb 位. 此外, 通过 Rietveld 方法计算了样品的晶格常数  $a$ , 如图 2 所示. 可以看出随着 Ag 含量的增加, 样品的晶格常数单调减小, 这与峰位向高角度偏移的结果是一致的. 但是高 Ag 含量样品 ( $x \geq 0.02$ ) 显然偏离了 Vegard's 定律的线性关系, 且这种偏离随着 Ag 含量的增加而增加, 这可能是由于在高掺杂量时 Ag 部分进入 Sn 的位置, 使得晶格常数的变

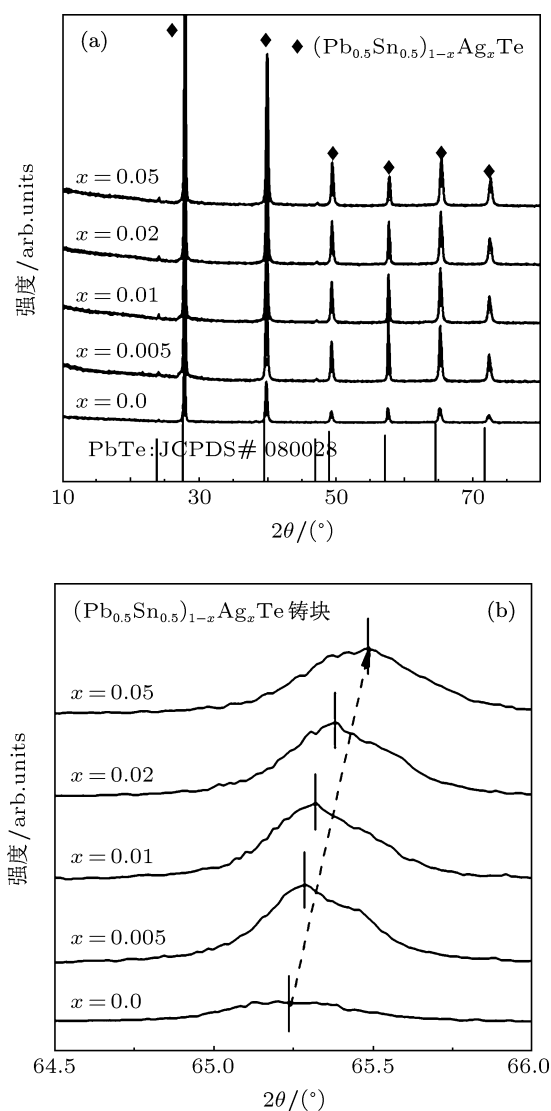


图1 (a) 不同 Ag 掺量样品的粉末 XRD 图谱; (b) 高角度峰的放大图

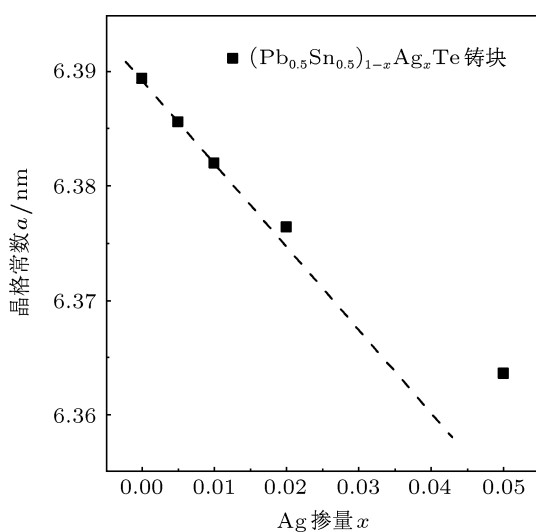


图2 不同 Ag 掺量样品的晶格常数

化偏离线性关系,也可能是由于 Ag 的实际含量要小于名义含量,尤其是高 Ag 掺量样品.

图 3 给出块体样品典型的断面二次电子相和抛光面的背散射电子相.可以看出样品结构致密,晶粒排列紧密,无气孔存在,这与样品较高的致密度是一致的.样品晶粒粗大且棱角分明,为典型的立方晶系晶界特征.对所有样品的微结构进行观察均未发现任何第二相的存在,表明 Ag 在材料中得到了很好的固溶或进入了晶格间隙位置.虽然采用平衡态的缓冷工艺,但是得到的锭体样品在成分上并未存在显著的偏析,从抛光面的背散射电子照片上可以观察到均匀致密的微结构,这表明熔融工艺所得的材料在结构和成分上都是较为均匀的.

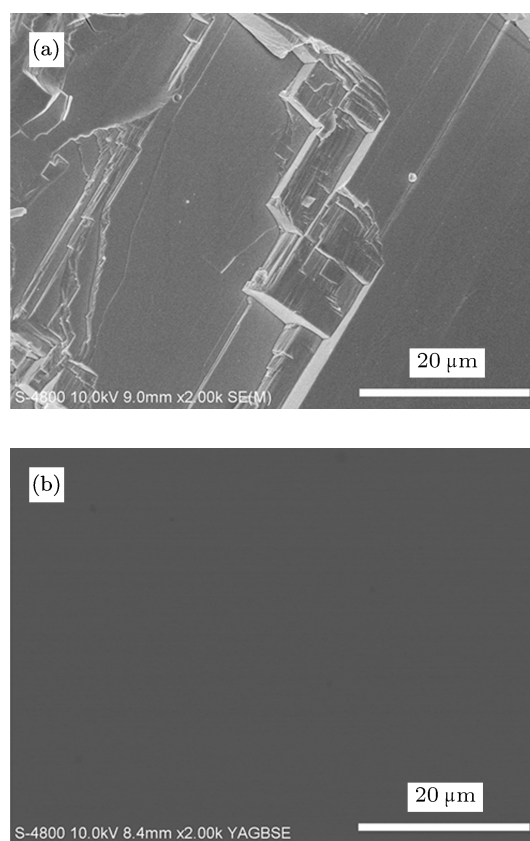


图3 (a) 典型块体样品的断面的二次电子像; (b) 典型块体样品抛光面的背散射电子像

### 3.2 电传输性能

图 4(a) 给出了不同 Ag 掺量样品的室温空穴浓度测试结果,从中可以看出随着 Ag 掺杂量的增加,样品的空穴浓度逐渐增加,从未掺样品的  $6.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  增加到 5% Ag 掺杂样品的  $15.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ,这说明 Ag 掺杂可以有效地提

高材料的空穴浓度. 但是如果将 Ag 作为一个单电子受主, 即每个 Ag 取代 Pb/Sn 原子将提供一个空穴, 以此计算样品的空穴浓度随 Ag 掺量的变化直线, 如图中虚线所示. 从图中可以看出, 样品的实际空穴浓度要远低于计算结果, 两者的差异随着 Ag 含量的增加而增加. 从 XRD 和晶格常数结果可知, Ag 实际掺量略小于名义配比, 但是 Ag 的实际掺量随着名义配比的增加而逐渐增加, 并未出现掺杂饱和的现象. 另外, 由于硫属化合物一般具有较大的静态介电常数和较小的有效质量, 杂质能级一般在较低的温度下即完全电离, 因此 Ag 如果占据 Pb/Sn 位置将作为单受主提供一个空穴<sup>[10]</sup>. 从以上的分析结合图 4(a) 可知, Ag 在材料中除了占据 Pb/Sn 位

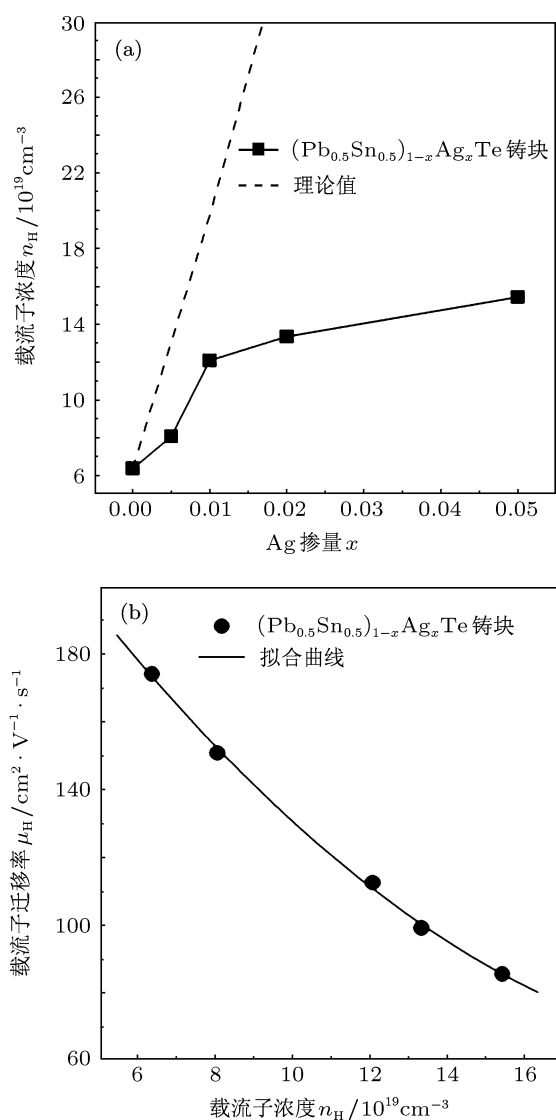


图 4 (a) 不同 Ag 掺量样品的空穴浓度, 图中虚线为 Ag 作为单电子受主且完全占据 Pb/Sn 位时的理论空穴浓度; (b) 空穴迁移率随着空穴浓度的变化关系

外, 还有其他存在形式, 而从样品的微结构上并未观察到任何第二相的存在, 我们推断 Ag 还可能存在于晶格间隙位置, 充当电子施主而补偿了 Ag 作为受主的作用<sup>[18]</sup>, 而要探讨 Ag 的具体存在形式需要更多的实验和理论研究. 此外, 随着 Ag 掺量的增加, 样品的空穴迁移率逐渐降低, 这可能是具有低空穴迁移率的重空穴带 (较大的空穴有效质量) 逐渐参与传导的缘故<sup>[10]</sup>. 图 4(b) 给出了样品的空穴迁移率随浓度的变化关系, 从图中可以看出随着空穴浓度的增加迁移率单调降低. 我们可以将二者关系通过指数关系来联系:  $\mu = n^{-\lambda}$ , 这里随着浓度的增加,  $\lambda$  从 0.5 逐渐增加到 1.1, 这表明空穴迁移率的浓度依赖关系逐渐增加, 这主要是重空穴带逐渐参与传导所致<sup>[16,19]</sup>. 除了重空穴带的影响, Ag 含量增加而引入的点缺陷浓度的增加也使得样品的迁移率逐渐降低.

图 5 给出了不同 Ag 含量样品的电导率和 Seebeck 系数随温度的变化关系. 随着温度的增加, 样品的电导率单调降低, Ag 掺杂的 Seebeck 系数单调增加, 而未掺杂样品在高温下因本征传导的出现而略有降低. 而随着 Ag 含量的增加, 样品的电导率先增加后达到饱和, 这主要是其空穴浓度和迁移率的相反变化趋势所致. 但是对于 Seebeck 系数却存在反常的变化: 在低温段 ( $< 500 \text{ K}$ ), Seebeck 系数随着空穴浓度的增加而增加, 而这种变化在高温端却发生了“翻转”, 样品的 Seebeck 系数在 450—500 K 区间内发生了“交叉”, 0.5% Ag 掺杂样品在 750 K 时获得最大的 Seebeck 系数约为  $180 \mu\text{V/K}$ . 这种反常的变化趋势与 PbTe 基材料的复杂价带结构有关, 其价带顶附近存在两个能谷——位于简约布里渊区  $L$  方向的轻能谷和  $\Sigma$  方向的重能谷, 重能谷位于轻能谷之下且具有较大的态密度和有效质量<sup>[5,14]</sup>. 当空穴浓度较小时 ( $< 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ), Fermi 能级位于轻能谷附近, 轻能谷决定空穴传导, 但是当空穴浓度较大时, Fermi 能级下移到达重能谷时, 重能谷将决定空穴传导<sup>[5]</sup>. 因此, 随着 Ag 含量的增加, 空穴浓度的增加使得 Fermi 能级逐渐下移, 重能谷逐渐参与传导, 同时样品 Fermi 能级附近的态密度逐渐增加, 样品 Seebeck 系数也随之逐渐增加. 由于重能谷具有较大的状态密度及空穴有效质量, 空穴浓度的增加也使得样品的迁移率逐渐降低. 但是随着温度的增加, 轻重能谷的相对位置会发生改变, 即轻能谷下移, 使得其轻能谷在大约 450 K 时移

动到重能谷之下, 这时所有样品均是重能谷主导传导, 而 Seebeck 系数随着空穴浓度的增加而降低. 样品的这种复杂能带结构的变化与之前的研究结果一致. 此外, 利用  $E_g = 2e\alpha_{\max}T_{\max}$  估算样品的禁带宽度, 这里  $\alpha_{\max}$  为样品的最大 Seebeck 系数,  $T_{\max}$  为取得  $\alpha_{\max}$  的温度,  $e$  为电子电量 [20,21]. 利用未掺杂样品的数据估算得到其带宽约为 0.2 eV, 与 Dimmock 等 [11] 报道的结果基本一致, 但相比二元 PbTe 化合物 (~ 0.3 eV) 略有降低, 表明 Sn 固溶降低了材料的禁带宽度.

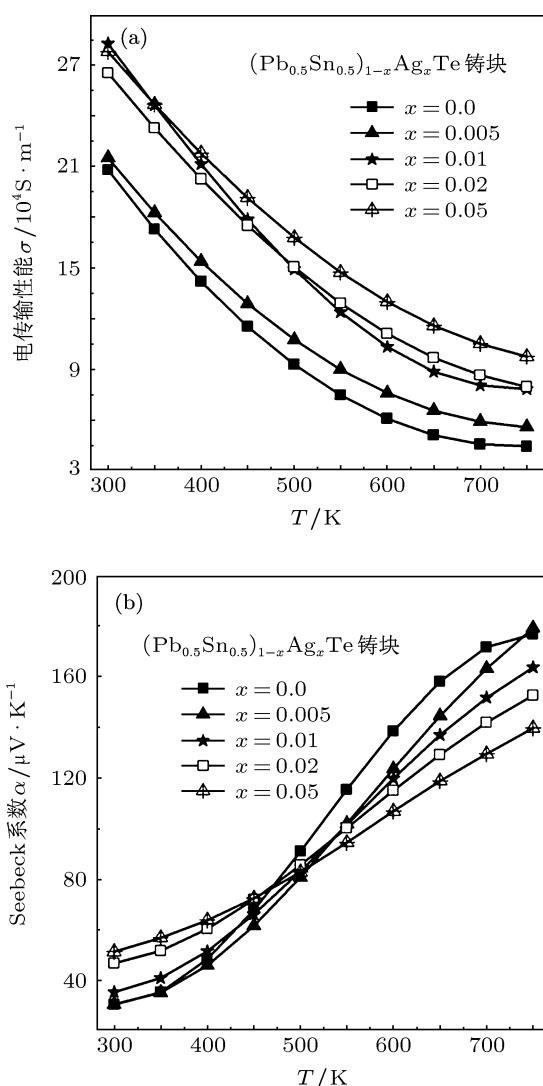


图 5 不同 Ag 掺量样品电传输性能随温度的变化关系 (a) 电导率; (b) Seebeck 系数

随着 Ag 掺量的增加, 在室温下由于重空穴带逐渐参与空穴传输, 使得材料的空穴有效质量逐渐增加, 样品的室温功率因子 ( $PF = \alpha^2\sigma$ ) 逐渐增加, 如图 6 所示. 而在高温下, 由于 Seebeck 系数的“交

叉翻转”和合适的空穴浓度及迁移率,  $x = 0.01$  样品在高温端表现出最大的功率因子, 在 750 K 时可达  $2.1 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ , 相比未掺杂样品提高了近 50%, 且与所报道的 p 型 PbTe 基材料最好的数值相当.

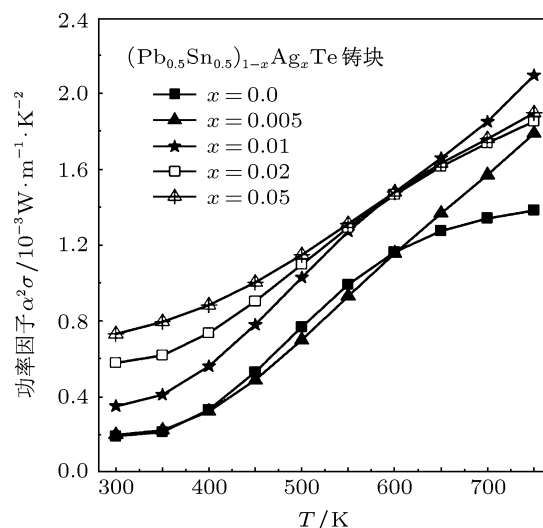


图 6 不同 Ag 掺量样品功率因子 ( $\alpha^2\sigma$ ) 随温度的变化关系

### 3.3 热传输性能和 ZT

图 7 给出了不同 Ag 含量样品的热传输性能随着温度的变化关系. 图 7(a) 为样品的总热导率, 随着温度的增加, 低空穴浓度样品的热导率先降低后略有升高, 而高 Ag 含量的样品则单调降低. 低空穴浓度样品的热导率在高温区的增加主要是由于本征激发所产生的电子-空穴对传导大量热量所致 (电子-空穴对在热端产生, 冷端复合放出  $E_g$  的热量, 这部分热导率常称为双极热导率). 利用 Wiedemann-Franz 公式:  $\kappa_e = L\sigma T$  可以计算出样品的电子热导率, 这里  $L$  为 Lorenz 常数, 取为  $2.0 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$  [22,23]; 然后再根据公式  $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$  可得到样品的晶格热导率, 如图 7(b) 所示. 随着温度的增加, 未掺杂和 0.5% Ag 掺量样品的晶格热导率在高温区因为双极热导率的贡献略有增加, 其他高空穴浓度样品的晶格热导率由于声子-声子耦合作用的加强而逐渐降低. Ag 掺量引入的点缺陷显著散射了传热声子, 使得晶格热导率显著降低, 尤其是  $x = 0.05$  样品表现出极低的晶格热导率, 其高温晶格热导率趋近于零, 这主要是由于高温下对  $L$  值的高估 ( $L$  值一般随温度的增加而

降低, 本研究整个温区均采用室温  $L$  值进行计算).

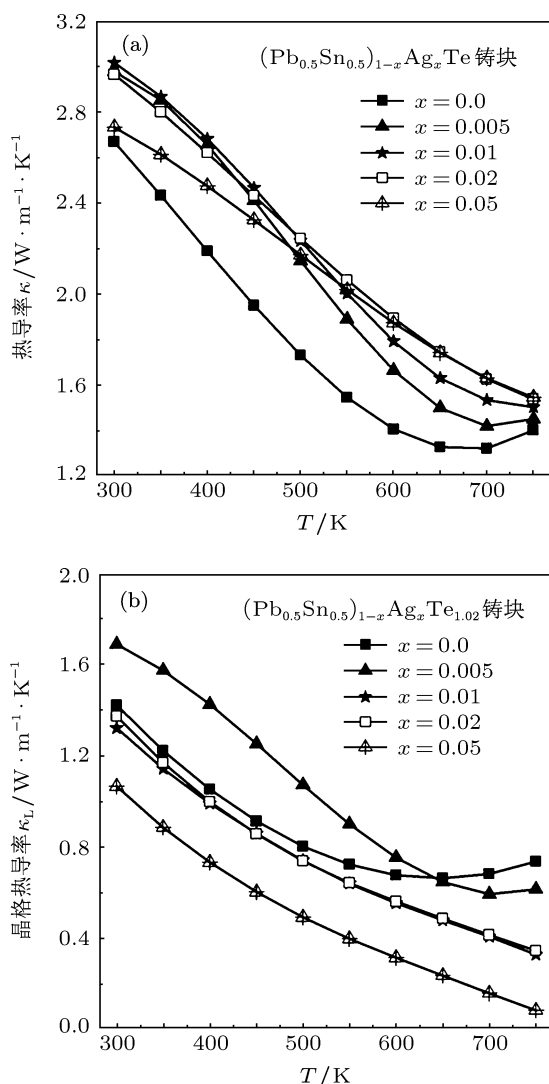


图 7 不同 Ag 掺量样品热传输性能随温度的变化关系 (a) 热导率; (b) 晶格热导率

图 8 给出了不同 Ag 掺量  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  样品的无量纲热电优值  $ZT$  随温度的变化关系. 随着温度的增加, 样品的  $ZT$  急剧增加, 这与  $\text{PbTe}$  基材料的  $ZT$  温度依赖关系不同, 可能是由于  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$  材料较高的空穴浓度和较小的带宽. 此外, Ag 掺杂显著提高了材料的热电性能, 由于具有合适的空穴浓度及较低的晶格热导率, 1% Ag 掺杂样品在 750 K 时获得最大的热电优值 1.05, 相比未掺样

品提高了近 50%. 此外, 这一数值也高于商业应用的 p 型  $\text{PbTe}$  材料, 且 Sn 取代有毒重金属 Pb 对材料的商业化应用及其环境相适性具有重要的意义.

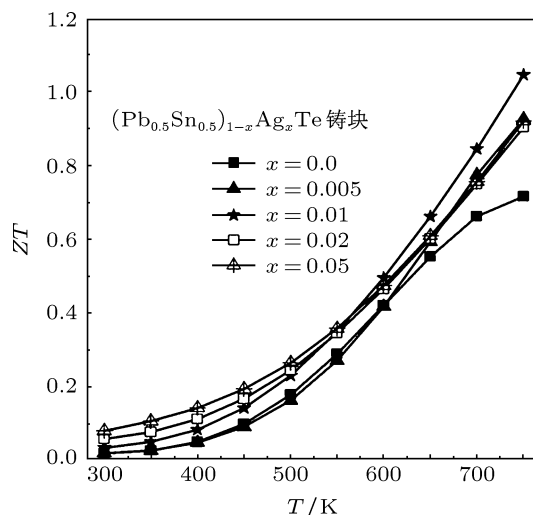


图 8 不同 Ag 掺量样品无量纲热电优值  $ZT$  随温度的变化关系

#### 4 结论

采用熔融缓冷技术制备了不同 Ag 掺量的 p 型  $\text{Ag}_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}$  化合物, Ag 掺杂 (5% 以内) 并未在材料中产生第二相杂质, 但是相应材料空穴浓度低于 Ag 作为单电子受主且完全取代而得到的理论空穴浓度, 这表明 Ag 除了作为受主占据 Pb/Sn 位外, 还可能进入了晶格间隙位置作为电子施主补偿了 Ag 的掺杂效果. 随着 Ag 掺量的增加, 空穴浓度的逐渐增加使得 Fermi 能级下移, 重空穴带参与传导导致 Seebeck 系数发生反常变化——在 450 K 左右发生“交叉翻转”. 得益于重空穴带的主导作用和晶格热导率的显著降低, 1% Ag 掺杂样品获得了最大的功率因子及热电优值, 在 750 K 时分别达到  $2.1 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  和 1.05, 均高于商业化应用的 p 型  $\text{PbTe}$  基材料. 高的热电性能及其低重金属 Pb 元素含量使得材料在中温热电发电领域具有广阔的应用前景.

[1] Tritt T M, Bottner H, Chen L D 2008 *MRS Bull.* **33** 366  
 [2] Tang X F, Chen L D, Goto T, Hirai T, Yuan R Z 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1560 (in Chinese) [唐新峰, 陈立东, 後藤孝, 平井敏雄,  
 袁润章 2001 物理学报 **50** 1560]  
 [3] Li H, Tang X F, Cao W Q, Zhang Q J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 287  
 [4] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K,

- Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [5] Pei Y Z, Shi X Y, LaLonde A, Wang H, Chen L D, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [6] Biswas K, He J Q, Zhang Q C, Wang G Y, Uher C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2011 *Nature Chem.* **3** 160
- [7] Jaworski C P, Wiendlocha B, Jovovic V, Heremans J P 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2085
- [8] Yadav G G, Susoreny J A, Zhang G Q, Yang H R, Wu Y 2011 *Nanoscale* **3** 3555
- [9] Vaqueiro P, Powell A V 2010 *J. Mater. Chem.* **20** 9577
- [10] Joffe A F, Stil'bans L S 1959 *Rep. Prog. Phys.* **22** 167
- [11] Dimmock J O, Melngailis I, Strauss A J 1966 *Phys. Rev. Lett.* **16** 1193
- [12] Arachchige I U, Kanatzidis M G 2009 *Nano Lett.* **9** 1583
- [13] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [14] Ravich Y I, Efimova B A, Smirnov I A 1970 *Semiconducting Lead Chalcogenides* (New York, London: Plenum Press)
- [15] Bozin E, Malliakas C D, Souvatzis P, Proffen T, Spaldin N A, Kanatzidis M G, Billinge S J L 2010 *Science* **330** 1660
- [16] Androulakis J, Todorov I, He J Q, Chung D Y, Dravid V, Kanatzidis M G 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 10920
- [17] Pei Y Z, LaLonde A, Iwanaga S, Snyder G J 2011 *Energy Environ. Sci.* **4** 2085
- [18] Pei Y Z, May A F, Snyder G J 2011 *Adv. Energy Mater.* **1** 291
- [19] Androulakis J, Lee Y, Todorov I, Chung D Y, Kanatzidis M 2011 *Phys. Rev. B* **83** 195209
- [20] Goldsmid H J, Sharp J W 1999 *J. Electron. Mater.* **28** 869
- [21] Wang H, Pei Y Z, LaLonde A D, Snyder G J 2011 *Adv. Mater.* **23** 1366
- [22] Wang S Y, Xie W J, Li H, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 605 (in Chinese) [王善禹, 谢文杰, 李涵, 唐新峰 2010 物理学报 **59** 605]
- [23] Du B L, Xu J J, Yan Y G, Tang X F 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 018403 (in Chinese) [杜保立, 徐静静, 鄢永高, 唐新峰 2011 物理学报 **60** 018403]

# The effects of Ag-doping on thermoelectric properties of p-type $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$ compound

Yu Bo<sup>†</sup>

(712th Research Institute, CSIC, Wuhan 430064, China)

(Received 20 February 2012; revised manuscript received 25 May 2012)

## Abstract

A series of Ag-doped p-type  $\text{Ag}_x(\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{1-x}\text{Te}$  compounds is prepared by melting followed by slow-cooling process, and the phase compositions, microstructures and thermoelectric properties are also systematically investigated. The introduction of Ag in Pb/Sn site effectively increases the hole density which is much lower than the theoretically predicated value in the approximation of complete substitution and single acceptor of Ag, in spite of the fact that all samples show finely single phase for the 5% Ag-doped sample. This implies that part of Ag atoms enter into the interstitial sites acting as electron donor to reduce the hole density. With the increase of Ag content, the electrical conductivity increases gradually and the Seebeck coefficient shows an opposite variation tendency, mainly owing to the variation of hole density. Interestingly, the anomalous "crossover" of Seebeck coefficient at about 450 K indicates the transition of dominating valence valley from light-band to heavy-band while temperature is higher than 450 K. Consequently, due to the optimization of hole density and the domination of heavy band with large effective mass, 1% Ag-doped sample obtains a highest power factor of  $2.1 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  at 750 K, which results in a highest  $ZT$  of 1.05 combined with the suppressed lattice thermal conductivity via intensifying point defect phonon scattering. This high  $ZT$  is  $\sim 50\%$  higher than that of Ag-free sample and also higher than commercial p-type PbTe material. Further, the 50% substitution of toxic and heavy Pb by Sn is beneficial for the practical application and environmental sustainability of PbTe-based materials.

**Keywords:** Ag-doping, Sn-alloying, hole density, thermoelectric properties

**PACS:** 71.20.Nr, 71.20.-b, 72.15.Eb, 72.15.Jf

<sup>†</sup> E-mail: babyone0607@126.com