

国外块体热电材料 PbTe 的研究进展

张勤勇, 雷晓波

(西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

摘要: PbTe 作为应用中温(500~900 K)段的块体热电材料, 是最早被深入研究的半导体热电材料体系之一。最近, 通过提高 Seebeck 系数和降低晶格热导率, 其热电无量纲优值 ZT 达到了 1.4~1.8 左右, 是目前块体热电材料中性能最好的热电材料。本文综述了近期国外对该材料体系的研究进展, 包括能带结构、声子谱、Seebeck 系数提高方法、晶格热导率降低方法等, 并讨论了今后的发展方向。

关键词: 热电材料; PbTe; Seebeck 系数; 晶格热导率

中图分类号: O472+.7; O482.2+2

文献标志码: A

Progress of Research on Bulk Thermoelectric Material PbTe in Foreign Countries

ZHANG Qin-yong, LEI Xiao-bo

(School of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: As a bulk thermoelectric (TE) material used in intermediate temperature ranged in 500~900 K, PbTe is one of the earliest semiconducting TE material systems that has been extensively studied. Recently, renewed interests are invoked on this old material system due to the highest TE dimensionless figure-of-merit so far in bulk TE materials, ZT of 1.4~1.8. This paper reviews the recent progresses of this material system, include the energy band structure and phonon spectra, methods of Seebeck coefficient enhancing and lattice thermal conductivity suppressing, as well as the possible way of future study.

Key words: thermoelectric material; PbTe; Seebeck coefficient; lattice thermal conductivity

1 概述

自 Seebeck 效应和 Peltier 效应分别在 1826 年和 1834 年被发现开始, 热电材料(thermoelectrics)就被广泛研究^[1-5]。半导体材料的奠基人、前苏联科学家 A. F. Ioffe 最早提出用无量纲热电优值 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ 来表征热电材料的性能^[1]。其中, S 、 σ 和 T 分别是 Seebeck 系数、电导率和绝对温度。如果忽略双极扩散(ambipolar diffusion)等因素引起的热导, 热导率可简写为 $\kappa = \kappa_{\text{latt}} + \kappa_e$, 其中 κ_{latt} 和 κ_e 分别代表晶格热导率和电子热导率。根据 Wiedemann-Franz 定律, $\kappa_e = L \sigma T$, 其中 L 为洛伦兹常数(Lorentz number)。在强简并情况下, $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ 。由此可见, 要提高 ZT , 主要通过增加 $S^2 \sigma$ (功率因子)和降低晶格热导率。A. F. Ioffe 最

早指出, 因 Seebeck 系数比金属高一个数量级, 窄禁带半导体材料可能具有较高的热电优值, 并组织开展了大量研究, 其中 PbTe 就是最早被研究和实际应用的材料之一。自此以后, 对 PbTe 体系热电材料的关注和研究从未间断。

常压下, PbTe 是岩盐(NaCl)结构, 晶格常数 $a = b = c = 6.446 \text{ \AA}$, 熔点 1190 K, 密度 8.2 g/cm^3 , 静态介电常数 400。理论计算^[2-7]和实验研究^[8-15]表明, PbTe 是直接带隙材料, 绝对零度附近简约布里渊区 L 点的禁带宽度 E_g 约为 0.19 eV。这一材料具有复杂的价带, 通常认为 L 点附近的价带为轻空穴带, 其下约 0.2 eV 还有位于对称方向 $\Sigma(\Gamma-K)$ 上的有效质量较大的重空穴带, 如图 1(a)和(b)所示。在轻空穴带中的载流子有效质量小, 具有较大的迁移率, 有利于获得较高的电导率, 而在重空穴带

收稿日期: 2012-03-05

基金项目: 西华大学学科建设项目(XJZD1112-1)

作者简介: 张勤勇(1972-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为热电材料。E-mail: bohr123@163.com

中的载流子有效质量大,有利于获得较大的 Seebeck 系数。随着温度的增加,轻空穴带逐渐下降,而重空穴带位置几乎不变。这导致 E_g 随温度增加而变大,直至约 400 K。轻空穴带顶与重空穴带顶平齐,如图 1(b) 所示。理论^[16-17]和实验研究^[18]表明, PbTe 的声子谱如图 1(c) 所示。可见,其 TO 支类似于铁电材料在 Γ 点附近强烈软化。非弹性中子散射研究表明,这一 TO 支与声学支 LA 存在明显的非谐耦合,强烈影响热的传导,这解释了为什么这一高对称性材料具有较低的晶格热导率^[18]。

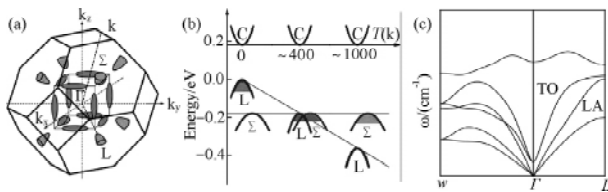


图 1 PbTe 布里渊区 L 点和 Σ ($\Gamma-K$) 的能谷示意图 (a), 双价带模型示意图 (b), 声子色散关系 (c)。

2 材料性能现状

上世纪 50、60 年代,由于军事和航天的需要,美国和前苏联都大量开展了以 PbTe 为基础制造同位素辐射热电发电装置 RTG (radioisotope thermoelec-

tric generator) 的研究^[1,19]。美国 3M 公司 Fritts 领导了 n 型和 p 型 PbTe 材料的研究,分别以 PbI_2 和 Na 为掺杂元素,应用在 NASA 的太空航天器中。由于高温热导率测试的困难^[20],在所有温度的热电性能表征中,Fritts 都采用室温晶格热导率,结果得到 PbTe 的 ZT 值在 0.7 ~ 0.8 之间^[21],并被广泛认可^[22-24]。上世纪 60 年代左右,闪烁法 (flash method) 测量热导率的方法在美国出现,高温热导率才开始被准确测量,但此时美国研究组开始转向能在更高温度工作的 SiGe 体系,而前苏联则转向 PbTe 物理特性的研究^[19]。最近,Snyder 小组通过适当掺杂,采用 Laser Flash 法准确测量了热导率,结果表明,分别采用 PbI_2 和 Na 掺杂得到的 n 型和 p 型 PbTe 材料在 750 K 左右 ZT 值能达到 1.4^[25-26],远远高于被广泛认可的 0.7 ~ 0.8。进入本世纪以来,不少研究取得了 $ZT = 1.4 \sim 1.8$ 的结果(如表 1 所示),使这一古老的材料体系再次受到关注。表中同时列出了室温载流子浓度、迁移率、Seebeck 系数、特定温度的晶格热导率,以及洛伦兹常数的计算模型和提高 ZT 的主要原因。

表 1 热电块体 PbTe 的性能现状

Tematerials	$n_H \times 10^{19} / \text{cm}^{-3}$	$\mu / (\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1})$	$S / (\mu\text{V K}^{-1})$	$\kappa_{\text{lat}} / (\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1})$	Model for L estimation	ZT	Main point
$\text{Na}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Te}$ ^[25]	9	~200	~60	0.8 (750 K)	SPB	1.4 (750 K)	S enhancement by heavy hole band
PbTe: Na/Ag ₂ Te ^[27]	3.7	~140	~80	~0.5 (750 K)	SPB	1.5 (650 K)	Nano disks of Ag ₂ Te reducing κ_{lat}
Pb(Te,Se):Na ^[28]	15.6	—	~55	0.55 (850 K)	TBM	1.8 (850 K)	Band engineering
PbTe:Ti ^[29]	5	~70	150	—	—	1.5 (770 K)	Resonant enhancing
PbTe:Ti,Na/Si ^[30]	9	46	168	0.54 (780 K)	SPB	1.7 (780 K)	Resonant enhancing
PbSe:Na ^[31]	9.3	~200	34	0.6 (700 K)	SPB	1.2 (850 K)	—
PbTe:Na/SrTe ^[32]	5	~370	~60	~0.45 (800 K)	L_0	1.7 (815 K)	nanocrystals of SrTe blocking of phonon
PbTe:Na/CaTe ^[33]	17	67	~90	0.48 (765 K)	L_0	1.5 (765 K)	Endotaxial nanocrystals of CaTe
NaPbTe:NaSb ^[34]	—	—	~96	0.55 (700 K)	L_0	1.7 (650 K)	Nano interface
Pb(Te,S):Na ^[35]	~5	~220	~75	0.75 (800 K)	SPB	1.8 (800 K)	Modifying of DOS, nano PbS
PbTe:I ^[26]	2	~1200	-80	0.75 (750 K)	SPB	1.4 (750 K)	—
PbTe:La/Ag ₂ Te ^[36]	3.7	—	-70	0.4 (650 K)	SPB	1.6 (775 K)	Nano Ag ₂ Te
PbTe:Ag,Sb ^[37]	—	—	—	—	—	1.7 (700 K)	nanodots in bulk
PbTeSb ^[38]	3	450 (450 K)	-55	0.6 (650 K)	—	1.4 (650 K)	Nano structure
PbTe: Sb, K ^[39]	—	—	-82	0.4 (750 K)	—	1.6 (750 K)	Nano structure
PbSe:Al ^[40]	1.9	416	-117	06 (850 K)	SPB	1.3 (850 K)	Resonant states

注:1) 所有数据中,除标明测试温度以外,均测自 300 K。

model^[28], $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ 。

2) SPB 指 simple parabolic model^[23], TBM 指 three band

3 性能优化的途径

3.1 提高电导率的途径

改善电导率主要通过点阵缺陷、掺杂、提高载流子浓度及提高迁移率来实现。在 PbTe 中, Pb 过量或 Te 不足, 将使材料成为 p 型导电, 反之成为 n 型导电。

在 PbTe 中掺入某些元素, 如 Tl、In 等, 将在价带或导带内形成杂质能级; 而掺入 Na、I 等, 并不改变基体能带结构, 仅增加载流子浓度。PbTe 中, 受溶解度的限制, 典型的 p 型掺杂元素 Na 仅能使载流子浓度达到约 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [19, 41]。当 PbTe 中还有其他杂质时, Na 的溶解度会受到影响。例如, 在 PbTe/Ag₂Te 体系中, 长时间退火使 Ag₂Te 呈纳米片状析出, 这有效降低了热导, 但同时也降低了 Na 的溶解度, 载流子浓度仅能达到 $3.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [27]; PbTe:Na/SrTe 中, SrTe 的析出, 使掺杂浓度仅能达到约 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [32], 同样的现象也在 PbTe:Na/BaTe 中出现, 但有趣的是与 Sr、Ba 同一族的 Ca 的碲化物添加后, 却增加了 Na 的溶解度, 载流子浓度可达到 $1.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [33]。

相对来说, n 型掺杂的选择要宽得多, 比如 Sb [37-39]、Al [42]、In [43-44]、La [36, 45]、Cl [46]、Br [46]、I [26, 46-47]。在前苏联的研究工作中, 在采用卤族元素 (VIIA) 对 PbTe 进行 n 型掺杂的同时往往过量的 Pb, 可使载流子浓度进一步提高, 达到 $1.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [46]。

热电材料并非电导越高越好, 因此掺杂浓度、载流子浓度也并非越高越好, 因为 Seebeck 系数随载流子浓度的增加而降低 [23]。掺杂的另一个目的是调整费米能级至适当的位置, 以实现功率因子的优化。

3.2 提高 Seebeck 系数的途径

尽管 PbTe 具有复杂的能带结构, 且价带和导带都是非抛物线的 [13, 48], 很多文献仍然采用单一抛物线模型 (SPB) [23] (式 1-2) 来进行讨论。

$$S = \frac{k_B}{e} \left(\frac{(2 + \lambda) F_{\lambda+1}(\eta)}{(1 + \lambda) F_{\lambda}(\eta)} - \eta \right) \quad (1)$$

$$n_H = 4\pi \left(\frac{2m^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{F_{1/2}(\eta)}{r_H} \quad (2)$$

式中: S 、 k_B 、 e 和 λ 分别是 Seebeck 系数、玻尔兹曼常数 (boltzmann constant)、电子电荷、散射系数 ($\lambda = 0$ 代表声学声子散射); $F_{\lambda}(\eta)$ 是费米积分; η 是简约费米能级; n_H 、 m^* 、 h 、 T 分别是载流子浓度、有效质量、普朗克常数和绝对温度; r_H 一般取 1。取一系列

费米能级值, 按照材料的散射系数, 可以计算出一系列对应的 Seebeck 系数和载流子浓度。以计算得到的数据, 做 Seebeck 系数随载流子浓度的变化 (Pisarenko plot), 与实验值对比, 可判断出掺杂对能带结构的影响。采用上述方法的研究表明, PbTe 中掺入 Na [25] 或 I [26]、La [36] 等不改变基体能带结构。

Mott 关系式 [29] 如式 (3) 所示, 清楚地表明了载流子浓度与迁移率对 Seebeck 系数的影响。

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{3 e k_B T} \left\{ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad (3)$$

式中: n 、 μ 、 E 、 E_F 分别是载流子浓度、迁移率、载流子能量和费米能级。可见, 载流子浓度越高, S 越低; 增加费米能级附近的能态密度 [49] 或体系中有与能量相关的散射机制 [50], 有助于提高 S 。

3.2.1 共振能级

尽管早有预言掺杂后在材料基体连续的能带里可能出现杂质态, 称为共振能态 (resonant states), 但直到上世纪 70、80 年代才由前苏联科学家在 PbTe 中实现 [50-51], 如图 2(a) 所示。图 2(a) 表明了杂质态随杂质浓度、温度的变化, 以及载流子的占据状态。这些杂质态的波函数是 Bloch 波与杂质原子局域波的叠加, 因而是准局域的 (quasiloca)。一方面, 杂质态的引入提高了对应能量附近的能态密度, 按式 (3) 第 1 项, 将提高 S ; 另一方面, 杂质态与基体态间的电子交换不损失能量, 但损失动量, 增强了载流子散射, 称为共振散射 (resonant scattering), 根据式 (3) 第 2 项, 也有利于提高 S 。这一散射在费米能级位于杂质能态的能量范围内最强烈。前苏联关于共振能级提高热电性能的研究工作可参考 Kaidanov 等的综述文献 [50-51]。近期, 第一原理计算研究 [3, 52-54] 表明, IIIA 族元素 In 倾向于在 PbTe 导带, Tl 倾向于在价带形成共振能级。

PbTe:Tl 是首先实现共振能级显著提高热电性能的材料 [29], 其 ZT 达到 1.5。笔者通过高能球磨结合快速热压的方法制备了同样的材料, 也达到了这一性能 [55]。这一研究表明, 通过 Tl 掺杂, 载流子浓度可达到 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 体系价带中形成共振能级, 是提高 Seebeck 系数的有效方法。共振能级提高热电性能的研究可参考近期 Heremans 的综述 [56]。有趣的是, 如表 1 所示, Snyder 小组通过 Na 重掺杂 ($n_H = 9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), PbTe:Na 的 ZT 也达到 1.4。因而, 有研究人员认为 PbTe:Tl 优化热电性能, 主要原因是掺杂浓度高导致的, 而不完全是 Tl 形成的共振能级的贡献 [4, 57]。

由于 PbSe 与 PbTe 晶体和电子结构的近似, PbSe 也是引人关注的材料体系^[31,58]。最近,笔者通过在 PbSe 中掺入 Al 观察到了 Al 在 PbSe 中形成共振能级并提高 Seebeck 系数的现象(如图 2(b)所示),使 ZT 达到了 1.3,是目前 ZT 最高的 n 型 PbSe。图 2(b)中实验数据点偏离 SPB 模型,表明掺杂对材料能带结构的改变。这是第一个关于采用形成共振能级的方法提高 n 型 PbSe 热电性能的报道。

根据 Ravich 的计算,要充分利用共振能级的效果,需要采用共掺杂的办法,将费米能级调整到理想位置^[59]。近期,笔者通过在 PbTe:TI 中共掺入 Na,使 ZT 达到约 1.7^[30],证明共掺杂能充分发挥共振能级的作用。最近通过能带简并的方法,使 PbTe 体系的性能提高到了 $ZT = 1.8$ ^[28]。如果在这一体系中加入共振能级的作用,有望使 ZT 提高到 2 以上。有关共振能级的起源、作用、特征可参考更多文献^[60-62]。

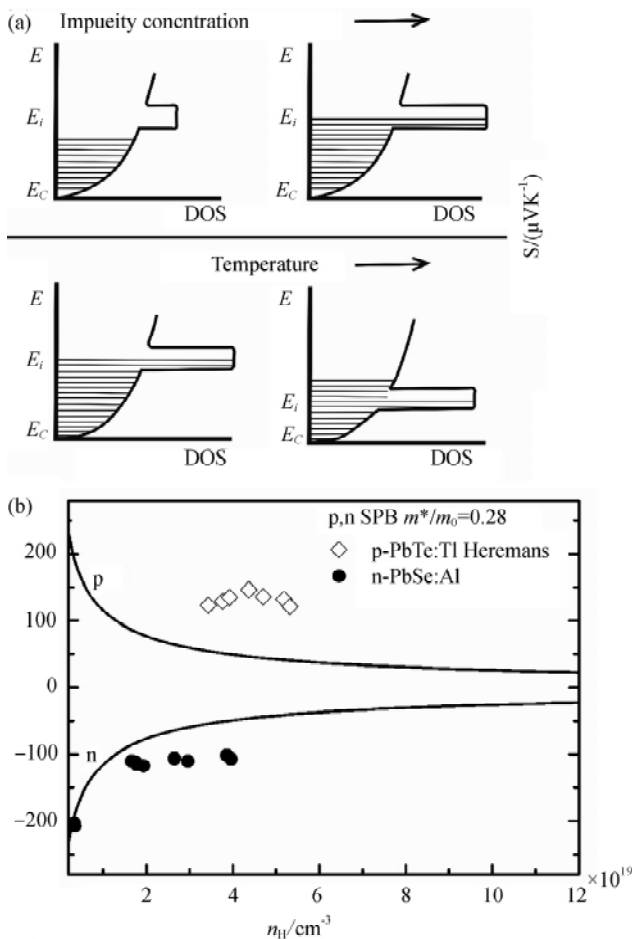


图2 (a)共振能态示意图;(b)室温下 Seebeck 系数随载流子浓度的变化,其中实线依据 SPB 模型,包括 Heremans^[29]和作者的工作^[40]。

3.2.2 能带工程

PbTe 的价带为双价带,一个轻空穴带(light holes),一个重空穴带(heavy holes)(如图 1 所示)。

这两个带的载流子对热电性能的贡献各不相同。当载流子同时分布在两个带时,体系总的电导率和 Seebeck 系数如式(4)和式(5)所示^[28],式中符号脚标 L 和 H 分别代表轻、重空穴带。

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_L + \sigma_H \quad (4)$$

$$S_{\text{total}} = \frac{(\sigma_H S_H + \sigma_L S_L)}{\sigma_{\text{total}}} \quad (5)$$

因此,Androulakis 等建议,通过掺杂调控费米能级至适当位置,充分利用两个带的特性,提高功率因子^[63]。可见,提高载流子有效质量,可获得较高的 Seebeck 系数。

在多带并存的情况下,载流子平均有效质量为 $m^* = N_v^{2/3} m_b^*$,其中 N_v 是简并能带的数量, m_b^* 是单带有效质量^[28,64]。Dresselhaus 等曾采用能谷简并的办法(carrier pockets engineering),即控制能带之间的间隔在 $k_B T$ 以内,增加简并能带数量(N_v),获得了高的有效质量和 Seebeck 系数,提高了低维热电体系的性能^[65-66]。由于随着温度的升高(< 1000 K),PbTe 轻空穴带顶随温度增加向重空穴带移动,在一定条件下,可使轻、重空穴带能量间距缩小到 $k_B T$ 内,提高能带简并数量,为 PbTe 获得良好的性能提供了条件。最新的研究表明,采用这一办法使 ZT 提高到了 1.6 ~ 1.8^[28,35-36]。

另一方面,高的禁带宽度有利于使材料工作在更高的工作温度,避免本征激发。研究表明,采用 Sn 替换 Pb、Se 或 S 替换 Te,可以改变体系禁带宽度和能带简并度^[19]。因而,从实用的角度,根据不同的工作温度要求,调整材料成分来获得适当的禁带宽度和特定温度下的能带简并度,是提高材料热电性能的有效途径。

3.2.3 纳米包含物

载流子的平均能量越高,Seebeck 系数也就越高^[67]。在体系中构建一定高度的能垒以散射低能载流子,提高有效载流子的平均能量,能提高 Seebeck 系数。这一方法称为载流子过滤(carrier filtering)^[19,68-69]。

Heremans 的研究表明,采用球磨+热压的方法制备的纳米晶粒(30 ~ 50 nm)的晶界比粗大晶粒的晶界更多地散射了载流子,起到了过滤低能载流子的作用,提高了 Seebeck 系数^[70];在 PbTe 中析出的纳米 Pb 或 Ag 颗粒与 PbTe 基体的界面构成能垒,过滤了低能载流子,提高了 Seebeck 系数^[71-72]。

这些理论和实验研究表明,在材料中形成纳米晶粒或析出相,过滤载流子可以有效提高 Seebeck 系数。

3.3 减低晶格热导率的途径

材料的热导率主要由电子热导率和晶格热导率构成。良好的热电材料必须同时有高的功率因子和低的热导率,因此在热电材料中降低热导率主要集中在降低晶格热导率^[73]。由于晶格热导主要由晶格振动(声子 phonon)来完成,通常认为对称性较低的材料、结构复杂的材料或非晶体的传热能力较差^[74]。PbTe、PbSe 等简单 fcc 结构的材料在高温下(约 800 K)晶格热导较低曾是令人费解的现象,但最近的理论和实验研究表明这主要是由于其声子谱(如图 1(c)所示)特征造成的^[16-18]。

晶格热导率可由式(6)描述。

$$\kappa_{\text{latt}} = \frac{1}{3}c_v v l \quad (6)$$

式中: c_v 和 l 是热容(heat capacity)和声子平均自由程; v 是声子速度(通常用低频声速代表)^[74]。目前绝大多数降低晶格热导率的办法都集中在通过加强声子散射以减小平均自由程^[75-76],比如降低晶粒尺寸^[77-78]、纳米析出相^[32,35-37,39,79-81]、晶格缺陷及其导致的应变区^[40,75,82]、添加低热导组分^[83]、合金散射^[84]等。当然,增强声子散射的同时,也可能同时增加对载流子的散射。

笔者的工作表明,通过高能球磨的方法,可降低晶粒尺寸(200~500 nm),同时在材料中形成大量 Pb 空位缺陷,使晶格热导率大幅度降低至 $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 左右,是降低晶格热导率的有效办法^[40,82,85]。

目前,PbTe 体系材料晶格热导率已降低到 $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 左右^[33,36],非常靠近非晶极限 $0.32 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ^[36]。进一步降低热导率的办法除了继续减小特征尺寸和合金化以更强烈地散射高频声子外,实施声子工程、修改体系声子谱、降低声子速度,也许是更有潜力的途径。

4 未来研究方向

作为被研究历史最长的热电材料之一,PbTe 以其优异的性能一直备受关注,但离商业应用的最低要求($ZT > 2$)还有一定距离。综合近期报道,对该体系材料的研究将在以下方向继续发展。

1) 采用能带工程的方法,p 型 $\text{PbTe}_x\text{Se}_{1-x}$:Na^[28]、 $\text{PbTe}_x\text{S}_{1-x}$:Na^[35] 体系 ZT 已经达到 1.8 左右。结合共振能级强化 Seebeck 系数、纳米结构降低晶格热导率的方法, ZT 有望超过 2。

2) PbTe 体系中,由于 Pb 有一定环境危害^[86],Te 储量稀少,非常昂贵,不利于大量推广。IV-VI 族化

合物中, $\text{Pb}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ ^[84]、 PbSe ^[31,40,87]、 PbS ^[88] 与 PbTe 能带结构相似,研究这些材料、提高其热电性能以取代 PbTe,应该是将来的研究内容。

参 考 文 献

- [1] Vedernikov M V, Jordanishvili E K, A. F. Ioffe and Origin of Modern Semiconductor Thermoelectric Energy Conversion [C]// The 17th International Conference on Thermoelectrics, Piscataway: IEEE, 1998: 37-42.
- [2] Svane A, Christensen N E, Cardona M, et al. Quasiparticle Self-consistent GW Calculations for PbS, PbSe, and PbTe: Band Structure and Pressure Coefficients [J]. Physical Review B, 2010, 81: 245120.
- [3] Xiong K, Lee G, Gupta R P, et al. Behaviour of Group IIIA Impurities in PbTe: Implications to Improve Thermoelectric Efficiency [J]. Journal of Physics D - Applied Physics, 2010, 43: 405403.
- [4] Singh D J. Doping-dependent Thermopower of PbTe from Boltzmann Transport Calculations [J]. Physical Review B, 2010, 81: 195217.
- [5] Tsang Y W, Cohen M L. Calculation of Temperature Dependence of Energy Gaps in Pbte and Snte [J]. Physical Review B, 1971, 3: 1254-1261.
- [6] Lach-hab M, Papaconstantopoulos D A, Mehl M J. Electronic Structure Calculations of Lead Chalcogenides PbS, PbSe, PbTe [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002, 63: 833-841.
- [7] Albanesi E A, Okoye C M I, Rodriguez C O, et al. Electronic Structure, Structural Properties, and Dielectric Functions of IV-VI semiconductors: PbSe and PbTe [J]. Physical Review B, 2000, 61: 16589-16595.
- [8] Andreev A A, Radionov V N. Determination of Band Structure of Lead Telluride from Measurements of Hall Effect at High Temperatures [J]. Soviet Physics Semiconductors - Ussr, 1967, 1: 145-148.
- [9] Allgaier R S, Houston B B. Hall Coefficient Behavior and 2nd Valence Band in Lead Telluride [J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37: 302-309.
- [10] Sitter H, Lischka K, Heinrich H. Structure of 2nd Valence Band in PbTe [J]. Physical Review B, 1977, 16: 680-687.
- [11] Hinkel V, Haak H, Mariani C, et al. Investigation of the Bulk Band-Structure of IV-VI Compound Semiconductors - PbSe and PbTe [J]. Physical Review B, 1989, 40: 5549-5556.
- [12] Gurieva E A, Konstantinov P P, Prokof'eva L V, et al. Thermal conductivity of doped PbTe-based solid solutions with off-center impurities [J]. Semiconductors, 2006, 40: 763-767.
- [13] Gruzinov B F, Drabkin I A, Ravich Y I. Energy-Band Structure and Scattering of Holes in P-Type PbTe [J]. Soviet Physics Semiconductors - Ussr, 1979, 13: 315-319.
- [14] Mcfeely F R, Kowalczy S, Ley L, et al. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectra of PbS, PbSe, and PbTe Valence Bands [J]. Physical Review B, 1973, 7: 5228-5237.
- [15] Vinogradova M N, Kolomoets N V, Smirnov I A, et al. Effect of Interband Interaction of Light and Heavy Holes on Lorentz Number in Doped P-PbTe Single Crystals in High- and Low-Temperature Regions [J]. Soviet Physics Solid State, Ussr, 1968, 9: 2368-2369.
- [16] Zhang Y, Ke X Z, Chen C F, et al. Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: First-principles study [J]. Physical Review B, 2009, 80: 024304.

- [17] An J M, Subedi A, Singh D J. Ab Initio Phonon Dispersions for PbTe [J]. *Solid State Communications*, 2008, 148: 417–419.
- [18] Delaire O, Ma J, Marty K, et al. Giant anharmonic phonon Scattering in PbTe [J]. *Nature Material*, 2011, 10: 614–619.
- [19] Ravich Y I, Efimaova B A, Smirnov I A. *Semiconducting Lead Chalcogenides* [M]. NEW YORK: Plenum Press, 1970.
- [20] Parker W J, Jenkins R J, Abbott G L, et al. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity [J]. *Journal of Applied Physics*, 1961, 32: 1679–1684.
- [21] Fritts R. *Thermoelectric Materials and Devices* [M]. New York: Reinhold, 1960: 143–162.
- [22] Snyder G J, Toberer E S. Complex Thermoelectric Materials [J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 105–114.
- [23] Rowe D M. *CRC handbook of thermoelectrics* [M]. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995.
- [24] Wood C. *Materials for Thermoelectric Energy Conversion* [J]. *Reports on Progress in Physics*, 1988, 51: 459–539.
- [25] Pei Y Z, LaLonde A, Iwanaga S, et al. High Thermoelectric Figure of Merit in Heavy Hole Dominated PbTe [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2085–2089.
- [26] LaLonde A D, Pei Y, Snyder G J. Reevaluation of $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ as High Performance n-type Thermoelectric Material [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 2090–2096.
- [27] Pei Y Z, Heinz N A, LaLonde A, et al. Combination of Large Nanostructures and Complex Band Structure for High Performance Thermoelectric Lead Telluride [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 3640–3645.
- [28] Pei Y Z, Shi X Y, LaLonde A, et al. Convergence of Electronic Bands for High Performance Bulk Thermoelectrics [J]. *Nature*, 2011, 473: 66–69.
- [29] Heremans J P, Jovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States [J]. *Science*, 2008, 321: 554–557.
- [30] Zhang Q, Wang H, Zhang Q, et al. Effect of Silicon and Sodium on Thermoelectric Properties of Thallium Doped Lead Telluride Based Materials [J]. Submitted to *Nano Letters* to be published.
- [31] Wang H, Pei Y Z, LaLonde A D, et al. Heavily Doped p-Type PbSe with High Thermoelectric Performance: An Alternative for PbTe [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23: 1366–1370.
- [32] Biswas K, He J Q, Zhang Q C, et al. Strained Endotaxial Nanostructures With High Thermoelectric Figure of Merit [J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3: 160–166.
- [33] Biswas K, He J, Wang G, et al. High Thermoelectric Figure of Merit in Nanostructured P-Type PbTe–MTe (M = Ca, Ba) [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4: 4675–4684.
- [34] Poudeu P F R, D'Angelo J, Downey A D, et al. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk P-Type $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{Sb}_y\text{Te}_{m+2}$ [J]. *Angewandte Chemie – International Edition*, 2006, 45: 3835–3839.
- [35] Girard S N, He J Q, Zhou X Y, et al. High Performance Na-doped PbTe–PbS Thermoelectric Materials: Electronic Density of States Modification and Shape-Controlled Nanostructures [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 16588–16597.
- [36] Pei Y Z, Lensch-Falk J, Toberer E S, et al. High Thermoelectric Performance in PbTe Due to Large Nanoscale Ag_2Te Precipitates and La Doping [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21: 241–249.
- [37] 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 [J]. *Science*, 2004, 303: 818–821.
- [38] Sootsman J R, Kong H, Uher C, et al. Large Enhancements in the Thermoelectric Power Factor of Bulk PbTe at High Temperature by Synergistic Nanostructuring [J]. *Angewandte Chemie – International Edition*, 2008, 47: 8618–8622.
- [39] Poudeu P F R, Gueguen A, Wu C I, et al. High Figure of Merit in Nanostructured n-Type $\text{KPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ Thermoelectric Materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22: 1046–1053.
- [40] Zhang Q Y, Wang H, Liu W S, et al. Enhancement of Thermoelectric Figure of Merit by Resonant States of Aluminium Doping in Lead Selenide [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5: 5246–5251.
- [41] Crocker A J, Rogers L M. Interpretation of Hall Coefficient Electrical Resistivity and Seebeck Coefficient of P-Type Lead Telluride [J]. *British Journal of Applied Physics*, 1967, 18: 563–573.
- [42] Zhang Q, Zhang Q, Wang H, et al. Aluminium effects on the thermoelectric properties of PbTe based material [J]. in preparing, to be published.
- [43] Averkin A A, Kaidanov V I, Melnik R B. Nature of Indium Impurity States in Lead Telluride [J]. *Soviet Physics Semiconductors – USSR*, 1971, 5: 75–78.
- [44] Kaidanov V I, Melnik R B, Chernik I A. Investigation of Indium-Doped Lead-Telluride [J]. *Soviet Physics Semiconductors – USSR*, 1973, 7: 522–524.
- [45] Alekseeva G T, Vedernikov M V, Gurieva E A, et al. Donorlike behavior of rare-earth impurities in PbTe [J]. *Semiconductors*, 1998, 32: 716–719.
- [46] Devyatkova E D, Smirnov I A. The Effect of Halogen Additions on the Thermal Conductivity of Lead Telluride [J]. *Soviet Physics – Solid State*, 1962, 3: 1666–1674.
- [47] Efimova B A, Kolomoet La, Ravich Y I, et al. Thermoelectric Figure of Merit of N-Type PbTe [J]. *Soviet Physics Semiconductors – USSR*, 1971, 4: 1653–1658.
- [48] Zhitinskaya M K, Kaidanov V I, Chernik I A. Nonparabolicity of Conduction Band of Lead Telluride [J]. *Soviet Physics Solid State, USSR*, 1966, 8: 246–247.
- [49] Mahan G D, Sofo J O. The Best Thermoelectric [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1996, 93: 7436–7439.
- [50] Kaidanov V I, Nemov S A, Ravich Y I. Resonant Scattering of Carriers in IV–VI Semiconductors [J]. *Soviet Physics Semiconductors – USSR*, 1992, 26: 113–125.
- [51] Kaidanov V I, Ravich Y I. Deep and Resonance States in $A^{IV}B^{VI}$ Semiconductors [J]. *Soviet Physics-Uspokhi*, 1985, 28: 31–53.
- [52] Mahanti S D, Hoang K, Ahmad S. Deep Defect States in Narrow Band-gap Semiconductors [J]. *Physica B-Condensed Matter*, 2007, 401: 291–295.
- [53] Ahmad S, Hoang K, Mahanti S D. Ab Initio Study of Deep Defect States in Narrow Band-gap Semiconductors: Group III Impurities in PbTe [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96: 056403.

- [54] Hoang K ,Mahanti S D. Electronic Structure of Ga - , In - , and Tl - doped PbTe: A supercell Study of The Impurity Bands [J]. *Physical Review B* ,2008 ,78: 085111.
- [55] Yu B ,Zhang Q Y ,Wang H , et al. Thermoelectric Property Studies on Thallium-Doped Lead Telluride Prepared by Ball Milling and Hot Pressing[J]. *Journal of Applied Physics* ,2010 ,108: 016104.
- [56] Heremans J P ,Wiendlocha B ,Chamoire A M. Resonant Levels in Bulk Thermoelectric Semiconductors[J]. *Energy & Environmental Science* ,2012 ,5: 5510 - 5530.
- [57] Singh D J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials[J]. *Science of Advanced Materials* ,2011 ,3: 561 - 570.
- [58] Parker D ,Singh D J. High-temperature Thermoelectric Performance of Heavily Doped PbSe [J]. *Physical Review B* ,2010 ,82: 035204.
- [59] Kaidanov V I ,Jordanishvili E K ,Naumov V N , et al. Influence of Resonant Scattering of Carriers on the Transport-Coefficients in the Absence of a Magnetic-Field [J]. *Soviet Physics Semiconductors - Ussr* ,1986 ,20: 693 - 694.
- [60] Akimov B A ,Dmitriev A V ,Khokhlov D R , et al. Carrier Transport and Nonequilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Materials[J]. *Physica Status Solidi a - Applied Research* ,1993 ,137: 9 - 55.
- [61] Lischka K. Deep Level Defects in Narrow Gap Semiconductors [J]. *Physica Status Solidi B - Basic Research* ,1986 ,133: 15 - 46.
- [62] Volkov B A ,Ryabova L I ,Khokhlov D R. Mixed - valence impurities in lead telluride - based solid solutions [J]. *Physics - Uspekhi* ,2002 ,45: 819 - 846.
- [63] Androulakis J ,Todorov I ,Chung D Y , et al. Thermoelectric Enhancement in PbTe with K or Na Codoping from Tuning the Interaction of the Light - and Heavy - Hole Valence Bands [J]. *Physical Review B* ,2010 ,82: 115209.
- [64] Goldsmid H J. Thermoelectric Refrigeration [M]. New York : Plenum Press ,1964.
- [65] Dresselhaus M S ,Chen G ,Tang M Y , et al. New Directions for Low - dimensional Thermoelectric Materials [J]. *Advanced Materials* ,2007 ,19: 1043 - 1053.
- [66] Koga T ,Sun X ,Cronin S B , et al. Carrier Pocket Engineering to Design Superior Thermoelectric Materials Using GaAs/AlAs Superlattices [J]. *Applied Physics Letters* ,1998 ,73: 2950 - 2952.
- [67] Pichanusakorn P ,Bandaru P. Nanostructured Thermoelectrics [J]. *Materials Science & Engineering R - Reports* ,2010 ,67: 19 - 63.
- [68] Martin J ,Wang L ,Chen L , et al. Enhanced Seebeck Coefficient Through Energy - barrier Scattering in PbTe Nanocomposites [J]. *Physical Review B* ,2009 ,79: 115311.
- [69] Faleev S V ,Leonard F. Theory of Enhancement of Thermoelectric Properties of Materials with Nanoinclusions [J]. *Physical Review B* ,2008 ,77: 214304.
- [70] Heremans J P ,Thrush C M ,Morelli D T. Thermopower Enhancement in Lead Telluride Nanostructures [J]. *Physical Review B* ,2004 ,70: 115334.
- [71] Heremans J P ,Thrush C M ,Morelli D T. Thermopower Enhancement in PbTe with Pb Precipitates [J]. *Journal of Applied Physics* ,2005 ,98: 063703.
- [72] Paul B ,Kumar V A ,Banerji P. Embedded Ag-rich Nanodots in PbTe: Enhancement of Thermoelectric Properties Through Energy Filtering of the Carriers [J]. *Journal of Applied Physics* ,2010 ,108: 064322.
- [73] Nolas G S ,Sharp J ,Goldsmid H J. Thermoelectrics Basic Principles and new Materials Developments [M]. Berlin :Springer 2001.
- [74] Toberer E S ,Zevalkink A ,Snyder G J. Phonon Engineering Through Crystal Chemistry [J]. *Journal of Materials Chemistry* ,2011 ,21: 15843 - 15852.
- [75] Vineis C J ,Shakouri A ,Majumdar A , et al. Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features [J]. *Advanced Materials* ,2010 ,22: 3970 - 3980.
- [76] Tritt T M. Thermoelectric Phenomena , Materials , and Applications [J]. *Annual Review of Materials Research* ,2011 ,41: 433 - 448.
- [77] Zheng X J ,Zhu L L ,Zhou Y H , et al. Impact of Grain Sizes on Phonon Thermal Conductivity of Bulk Thermoelectric Materials [J]. *Applied Physics Letters* ,2005 ,87: 242101.
- [78] Cao Y Q ,Zhu T J ,Zhao X B. Low Thermal Conductivity and Improved Figure of Merit in Fine - grained Binary PbTe Thermoelectric alloys [J]. *Journal of Physics D - Applied Physics* ,2009 ,42: 015406.
- [79] Sootsman J R ,Pcioneck R J ,Kong H J , et al. Strong Reduction of Thermal Conductivity in Nanostructured PbTe Prepared by Matrix Encapsulation [J]. *Chemistry of Materials* ,2006 ,18: 4993 - 4995.
- [80] He J Q ,Sootsman J R ,Girard S N , et al. On the Origin of Increased Phonon Scattering in Nanostructured PbTe Based Thermoelectric Materials [J]. *Journal of the American Chemical Society* ,2010 ,132: 8669 - 8675.
- [81] Pei Y Z ,May A F ,Snyder G J. Self - Tuning the Carrier Concentration of PbTe/Ag(2)Te Composites with Excess Ag for High Thermoelectric Performance [J]. *Advanced Energy Materials* ,2011 ,1: 291 - 296.
- [82] Wang H Z ,Zhang Q Y ,Yu B , et al. Transmission Electron Microscopy Study of Pb - Depleted Disks in PbTe - Based Alloys [J]. *Journal of Materials Research* ,2011 26: 912 - 916.
- [83] Wang H ,Charoenphakdee A ,Kurosaki K , et al. Reduction of Thermal Conductivity in PbTe:TI by Alloying with TlSbTe2 [J]. *Physical Review B* ,2011 ,83: 024303.
- [84] Rowe D M ,Bhandari C M. Lattice Thermal - Conductivity of Small Grain - Size PbSnTe and PbGeTe Thermoelectric - Material [J]. *Applied Physics Letters* ,1985 ,47: 255 - 257.
- [85] 张勤勇. Al₂O₃ 对 PbTe 微观结构和热电性能的影响 [J]. *西华大学学报:自然科学版* ,2011(6) 95 - 98.
- [86] Han M K ,Androulakis J ,Kim S J , et al. Lead - Free Thermoelectrics: High Figure of Merit in p - type Ag₃Sb₂Te₃ + 2 [J]. *Advanced Energy Materials* ,2012 ,2: 157 - 161.
- [87] Kudman I. Thermoelectric Properties of P - Type PbTe - PbSe Alloys [J]. *Journal of Materials Science* ,1972 ,7: 1027 - 1029.
- [88] Androulakis J ,Todorov I ,He J , et al. Thermoelectrics from Abundant Chemical Elements: High Performance Nanostructured PbSe - PbS [J]. *Journal of the American Chemical Society* ,2011 ,133: 10920 - 10927.

(编校:夏书林)