

SnO 的歧化反应对 SnTe 热电性能的优化

胡慧珊, 杨君友, 辛集武, 李思慧, 姜庆辉

(华中科技大学 材料科学与工程学院, 材料成型与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: PbTe 基化合物是一种热电性能优良的中温区热电材料, 但铅的毒性限制了其广泛应用, 因此类似化合物 SnTe 引起了人们关注。但 SnTe 的载流子浓度较高和晶格热导率较大使其 ZT 值较低。本研究利用 SnO 歧化反应对 SnTe 热电性能实现了协同调控。热压烧结过程中 SnO 在 500 °C 左右发生歧化反应生成 Sn 单质和单分散的 SnO₂ 颗粒, Sn 单质作为自掺杂可以填充 SnTe 中的 Sn 空位, 导致载流子浓度降低: 相比于 SnTe 基体, SnTe-6mol%SnO 样品在 600 °C 下的电阻率从 6.5 增大到 10.5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$, Seebeck 系数从 105 增大到 146 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。同时, 原位反应生成的 SnO₂ 第二相单分散于晶界处, 多尺度散射声子传播而降低晶格热导率, SnTe-6mol%SnO 样品晶格热导率在 600 °C 下仅为 0.6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 相比于基体下降了 33%左右, 从而使 SnTe 体系的热电性能得到明显提高。最终, 当 SnO 加入量为 6mol%时, 样品在 600 °C 下的 ZT 值~1, 相比于基体提升了一倍左右。

关键词: SnTe; 歧化反应; 热电性能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A

High Thermoelectric Performance of SnTe from the Disproportionation of SnO

HU Hui-Shan, YANG Jun-You, XIN Ji-Wu, LI Si-Hui, JIANG Qing-Hui

(State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: PbTe-based compositions are considered as excellent thermoelectric materials for the mid-temperature. However, the toxicity of lead limits its wide application. SnTe compounds, an analogue of PbTe, has attracted much attention. However, its ultrahigh carrier concentration and the large lattice thermal conductivity leads to a low ZT value of SnTe. In this work, the thermoelectric performance of SnTe is synergistically enhanced by introduction of Sn and SnO₂ from the disproportionation of SnO in the process of the hot press sintering. On the one hand, Sn can compensate the Sn vacancies and decrease the carrier concentration of SnTe, leading to a simultaneous enhancement on resistivity and the Seebeck coefficient. For instance, compared with the pristine SnTe, resistivity and the Seebeck coefficient increases from 6.5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ to 10.5 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ and from 105 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ to 146 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, respectively, for the sample of SnTe-6mol% SnO at 873 K. On the other hand, *in-situ* generated SnO₂ nanoparticles are dispersedly distributed on the grain boundaries, leading to the multiscale phonon scattering and the reduced lattice thermal conductivity. The minimum lattice thermal conductivity value is 0.6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for the sample SnTe-6mol% SnO at 873 K, which is ~33% reduction compared with that of the pristine SnTe. As a result, the maximum ZT value of 0.96 (~100% enhancement,

收稿日期: 2018-06-28; 收到修改稿日期: 2018-09-11

基金项目: 国家自然科学基金(51811530307, 51772109, 51572098, 51632006); 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室开放基金(KF201704)

National Natural Science Foundation of China (51811530307, 51772109, 51572098, 51632006); Open Fund of State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University (KF201704)

作者简介: 胡慧珊(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: 1724125728@qq.com

通讯作者: 姜庆辉, 副教授. E-mail: qhjiang@hust.edu.cn

compared with that of the pristine SnTe) at 873 K is achieved for the sample SnTe-6mol% SnO.

Key words: SnTe; disproportionation; thermoelectric performance

能源危机正成为全球范围内急需解决的问题,人们迫切需要寻找一种安全清洁的新能源以满足环境的可持续发展^[1]。基于 Seebeck 效应的热电发电技术具有体积小、轻量、无噪音、可实现热能向电能直接转换等优点,在余热利用领域有着广阔的应用前景^[2-4]。热电转换效率取决于无量纲常数 ZT 值, $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$, 其中 σ 为电导率, S 为 Seebeck 系数, κ 为总热导率, T 为绝对温度^[5]。为了获得高的 ZT , 需要同时具有高的电导率, 大的 Seebeck 系数和低的热导率。但是, 由于三种参数间存在强烈的耦合关系^[6], 通常较难获得高的 ZT 值。近年来, 科学工作者通过能带工程如能带收敛^[7]和共振能级^[8]等获得高的功率因子, 并调控点缺陷、位错和纳米第二相等显微结构^[9]降低了晶格热导率, 这种解耦使得 ZT 得到明显提高。例如, PbTe 作为典型的中温区热电材料, ZT 经优化后在 915 K 下可达到 2.2^[10], 但 Pb 的毒性限制了其广泛应用。

SnTe 化合物的熔点为 1079 K, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 室温下块体 SnTe 的禁带宽度为 0.18 eV, 是一种重要的窄带隙(直接带隙)半导体, 与 PbTe 具有相似的晶体结构和能带结构, 在近红外光探测器、发光二极管、太阳能电池以及生物医疗等领域有广泛应用^[11]。SnTe 化合物由于存在大量本征 Sn 空位, 载流子浓度($10^{20} \sim 10^{21}$)较高, Seebeck 系数较低, 电子热导率较高^[12-13], 并且轻带(L 点)和重带(Σ 点)之间存在较大的能带分离(~ 0.3 eV), 严重阻碍了重带对 Seebeck 系数的贡献^[13-14], 本征 SnTe 的 ZT 在 900 K 下仅为 0.4 左右^[15]。

国内外若干课题组在 SnTe 化合物方面开展了大量的工作。Zhao 等^[16]在 (SnBi)Te 中原位析出 SrTe 第二相降低声子热导率; Tan 等^[17]在 $\text{Sn}_{1.03}\text{Te}$ 中掺 Cd 进行能带收敛, 并原位引入 CdS 和 ZnS 第二相颗粒散射声子; Pei 等^[18]在 (CuSn)Te 化合物中利用 Cu_2Te 间隙 Cu 原子调控晶格热导率, 使 ZT 值达到 1 左右, 不过这种方式只有特定的热电体系和第二相组合实现了均匀的界面和能量重合的电子带, 不具有普适性。

本课题组周志伟等^[19]将 SnTe 与 ZnO 纳米颗粒复合, 通过调控 n 型 ZnO 含量优化 SnTe 热电性能, 取得了较好的效果。但是添加的氧化物是通过化学法合成, 与 SnTe 球磨混合, 会造成大量的硬团聚, 理论上对声子的散射贡献不大。本工作通过 SnO 的

歧化反应, 在 500 °C 左右自发析出 Sn 单质和单分散的 SnO_2 颗粒, 从而提升 SnTe 的热电性能。

1 实验方法

1.1 样品制备

按化学计量比(SnTe)定量称取高纯 Sn 粉、Te 粉, 将其混合均匀后装入石英管中并密封, 然后缓慢升至 1123 K 并保温 10 h, 随炉冷却至室温。将获得的熔锭用玛瑙研磨棒碾碎成粉末, 并按摩尔百分比(SnTe- x mol%SnO, $x=0, 2, 4, 6$)称取适量 SnO 粉末与熔炼合成的 SnTe 粉末混合均匀。再将混合均匀的粉末放入充满氩气的不锈钢球磨罐中在 200 r/min 转速下球磨 0.5 h, 球料质量比约为 20:1。将球磨后的粉末置于高纯 Ar 气保护气氛中进行热压烧结以获得致密块体, 其中烧结温度为 823 K, 烧结压力为 60 MPa。

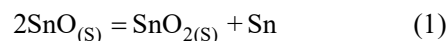
1.2 表征与测试

使用 X 射线衍射仪标定样品物相(PANalytical χ' Pert PRO, 波长 0.15418 nm, Cu-K α 靶)。使用场发射扫描电子显微镜(NanoSEM 450)观察样品的断面显微形貌。使用 Namicro-III 型热电测试系统系统测量样品的电阻率和 Seebeck 系数。使用 LFA-427 激光导热仪(NETZSCH, 德国耐驰)测试热扩散系数 λ , 比热(C_p)取自参考文献值^[20]。采用阿基米德排水法测量样品的致密度(D), 并利用公式 $\kappa = DC_p \lambda$ 计算得到热导率。使用 STA449F3 (德国耐驰)型同步分析仪进行热分析, 测试条件为: 升温速率 10 K/min、高纯 Ar 气保护。采用 HMS-5500 型(韩国 Ecopia)全自动变温霍尔效应测试仪测量样品的霍尔系数。

2 结果与讨论

2.1 物相与显微结构

图 1 SnO 粉末与热压后样品 SnTe-6mol%SnO 的 DTA 曲线, 由 DTA 曲线可见(图右上角 Exo 表示放热反应), SnO 粉末在 725 K 左右开始发生强烈分解, 并在 805 K 左右达到峰值, 其歧化反应式^[21]可表示为:



SnO 与 SnTe 粉末混合后热压烧结时, Sn 单质可以补充 Sn 空位实现自掺杂和载流子浓度的优化, SnO_2 相作为析出相可以降低声子传输。热压烧结后

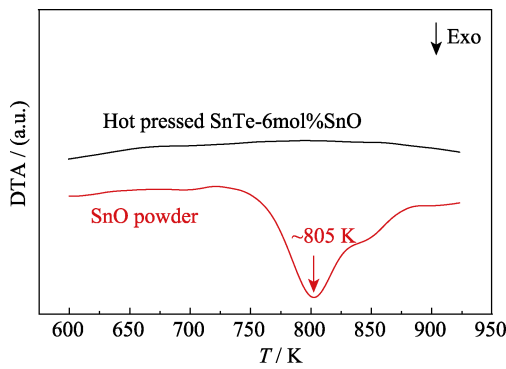


图 1 SnO 粉末与热压后样品 SnTe-6mol%SnO 的 DTA 曲线
Fig. 1 DTA curves of SnO powder and hot pressed SnTe-6mol%SnO

SnO/SnTe 块体在相应的温度范围内并未出现任何放热反应, 说明 SnO 在热压烧结过程中已分解完全, 随后可以实现与 SnTe 的自掺杂和原位复合。

图 2 为 SnTe- x mol%SnO ($x=0, 2, 4, 6$) 样品的 XRD 图谱, 样品的主衍射峰均与面心立方 SnTe 相的标准 PDF 卡片(#46-1210)相对应, 并且样品中存在 SnO₂ 的衍射峰, 其强度随 SnO 添加量的增大而增强, 并未探测到任何 SnO 衍射峰, 这也说明 SnO 已完全发生歧化反应转变为 Sn 和 SnO₂ 两相。SnTe 基体中也含有极少量 SnO₂, 这是由于 SnTe 粉末在制备过程中会不可避免地存在微量氧化。由高角度 XRD 峰局部放大图(图 1(b))可知, 衍射峰随着 SnO 添加量的增加逐渐向低角度方向偏移, 这是由于 SnO 分解出的 Sn 单质与 SnTe 反应引发晶格发生膨胀造成的。

图 3(a)~(b)是基体 SnTe 样品和 SnTe-6mol%SnO 样品的断口 FESEM 照片, 基体中无明显 SnO₂ 第二相存在, 而添加 6mol% SnO 的 SnTe 样品晶粒表面存在部分浅色纳米颗粒。由图 3(c)EDS 分析表明这些纳米颗粒的组成元素为 Sn 和 O, 原子比接近 1:2,

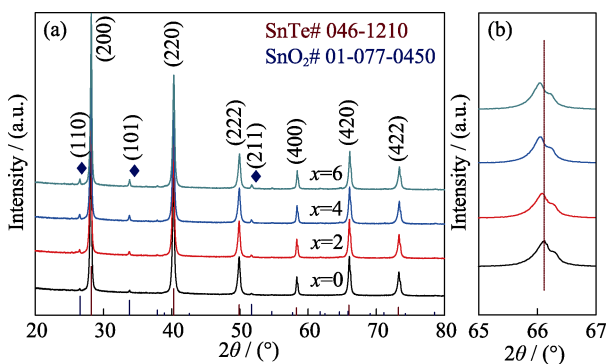


图 2 SnTe- x mol%SnO 样品的 XRD 图谱(a)和高角度峰位置比较(b)
Fig. 2 XRD patterns of SnTe- x mol%SnO ($x=0, 2, 4, 6$) samples (a) and high angle peak position comparison between different samples (b)

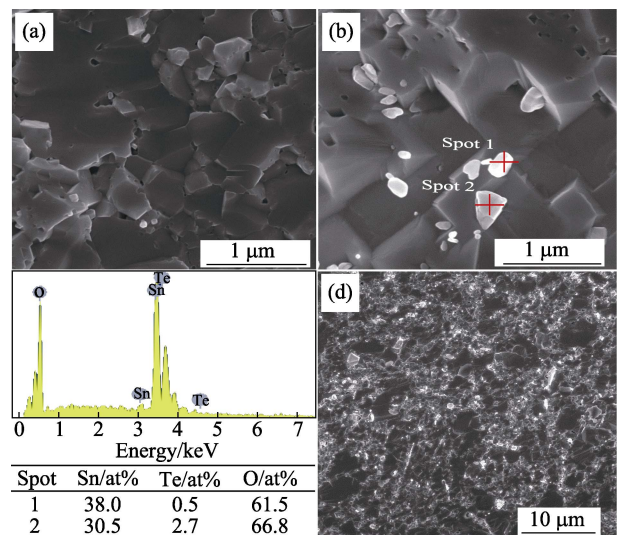


图 3 SnTe(a)和 SnTe-6mol%SnO(b)样品的高倍断口 FESEM 照片, 图(b)中对应区域的 EDS 点扫描(c)和样品 SnTe-6mol%SnO 的低倍断口 FESEM 照片(d)
Fig. 3 High magnification cross-sectional FESEM image of (a) SnTe and (b) SnTe-6mol%SnO sample, (c) EDS composition analysis results for the spot marked in Fig. 3(b), low magnification cross-sectional FESEM image of SnTe-6mol%SnO sample (d)

说明第二相为 SnO₂, 这与前边 XRD 分析结果相一致。SnTe-6mol%SnO 样品的低倍断口扫描电镜照片(图 3(d))可以观察到 SnO₂ 第二相均匀分布在晶界处, 直径从几十到几百纳米不等。

2.2 电输运性能

为了研究 SnO₂ 第二相单独对 SnTe 电输运性能的影响, 首先制备仅添加 SnO₂(与 SnO 含量相对应)的 SnTe 样品, 其电阻率和 Seebeck 系数如图 4 所示。所有样品的电阻率均随温度的升高而变大。

同时, SnO₂ 作为第二相会对载流子传输产生额外散射, 导致样品电阻率随其含量略有增加, 不过增幅不大; Seebeck 系数基本上不受 SnO₂ 含量变化的影响。整体来说, SnO₂ 第二相对 SnTe 的电输运性能无明显影响。

与此对应, SnO 作为先驱体进行歧化反应同时进行 Sn 的自掺杂和 SnO₂ 的复合, 导致 SnTe 复合热电材料的电输运性能发生了明显变化, SnTe 体系的电阻率随 SnO 含量增加而变大(图 5(a)所示)。如图 5(b)所示, 样品的室温载流子浓度随 SnO 添加量增大而显著降低。这说明 SnO 歧化反应析出的 Sn 单质对 SnTe 进行了有效的自掺杂, Sn 空位浓度显著降低, 导致 p 型载流子浓度降低、迁移率提高。

图 5(c)是不同样品的 Seebeck 系数随温度的变化曲线, 其现象比较反常: 600 K 以下随 SnO 添加量增大而降低, 600 K 以上反而随 SnO 添加量增大而升

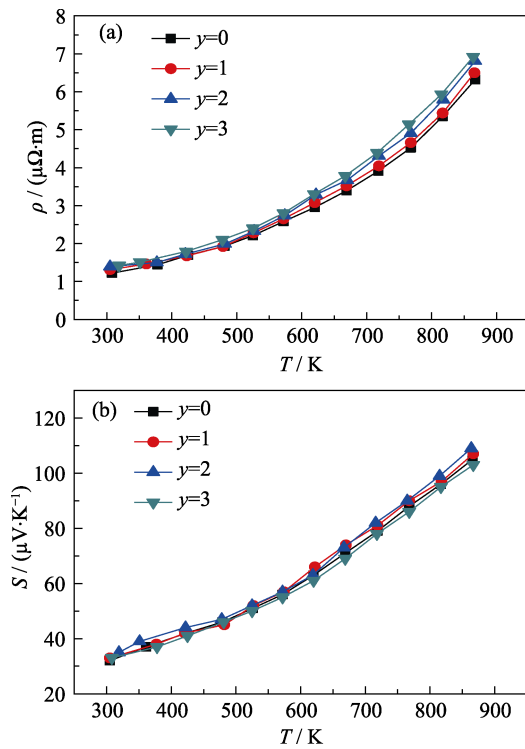


图 4 SnTe- y mol%SnO₂ ($y=0, 1, 2, 3$)样品的电阻率(a)和 Seebeck 系数(b)随温度变化的关系

Fig. 4 Temperature dependence of (a) electrical resistivity and (b) Seebeck coefficient of SnTe- y mol%SnO₂ ($y=0, 1, 2, 3$) samples

高, 这与 SnTe 单独掺杂 Sn 元素的相关研究报导非常类似^[17]。这种现象可能与 SnTe 独特的能带结构

有关: SnTe 存在轻带和重带两个非简并价带^[13-14], 同时贡献 Seebeck 效应^[22], 不过重带的贡献更为突出。室温下, 样品的载流子浓度随 Sn 掺杂量增加而更低, 费米能级更高, 从而靠近轻带^[23], 使有效质量变小。而有效质量对 Seebeck 系数的影响大于载流子浓度变化对 Seebeck 系数的影响, 因此在低温段, 样品的 Seebeck 系数随 SnO 添加量降低; 在高温段, 样品由于热激发导致重带也参与电输运^[22], 在轻带和重带都参与电输运的情况下, 样品的有效质量接近甚至超过基体样品, 同时载流子浓度降低导致 Seebeck 系数随 SnO 添加量增加而增大。600 K 应为样品载流子浓度与有效质量两因素对 Seebeck 系数影响的平衡点。

图 5(d)展示了 SnTe- x mol%SnO 样品的功率因子随温度变化的关系。基于 Seebeck 系数随 SnO 添加量的温度变化规律, 样品的功率因子在低温段随 SnO 添加量增加而下降, 750 K 以上随 SnO 添加量增加而显著升高。当 SnO 添加量为 4mol%时样品功率因子在 873 K 下达到 2123 mW·m⁻¹·K⁻², 相比基体 (1708 mW·m⁻¹·K⁻²)提升了 24.3%。

2.3 热输运性能

图 6 总结了 SnTe- x mol%SnO 样品的总热导率、电子热导率和晶格热导率随温度变化的规律, 其中电子热导率由维德曼-弗兰兹(Wiedemann-Franz)定律 $\kappa_e=L\sigma T$ 计算出, 其中 L 为洛伦兹常数, σ 为电导率,

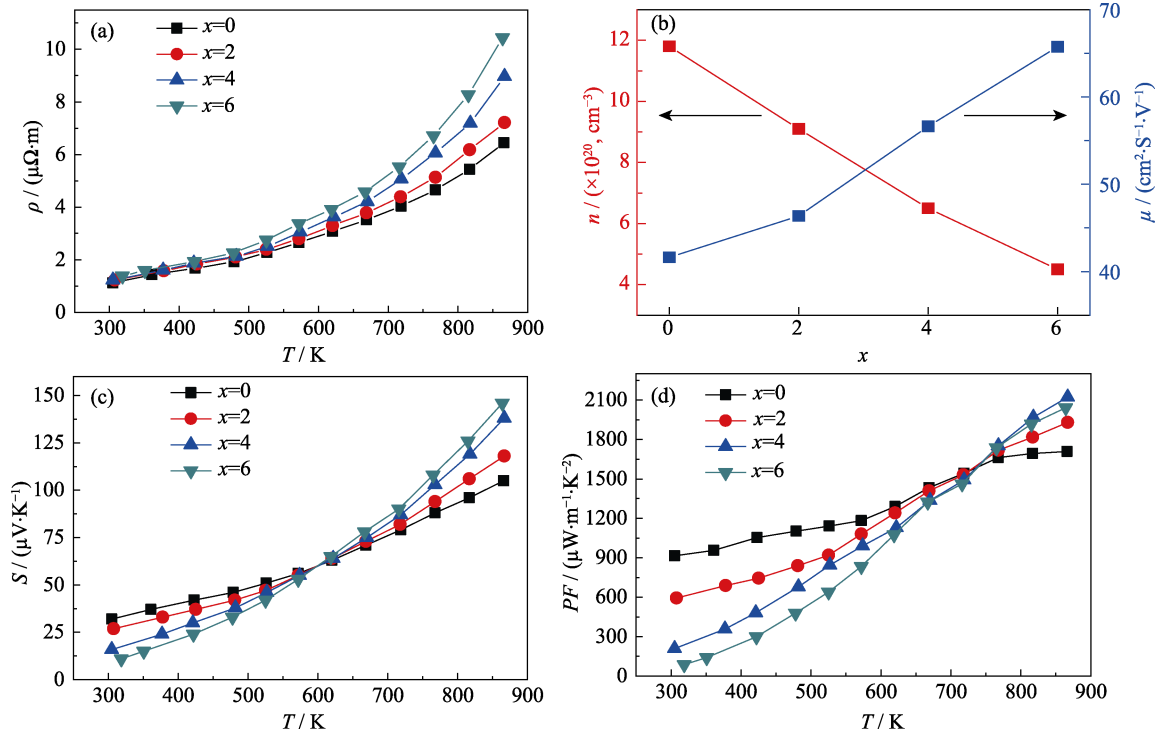


图 5 SnTe- x mol%SnO 样品的电阻率(a), 室温载流子浓度和迁移率(b), Seebeck 系数(c)和功率因子(d)随温度变化的关系
Fig. 5 Temperature dependence of (a) electrical resistivity, (b) carrier concentration (n) and carrier mobility (μ) at room temperature of the samples ($x=0, 2, 4, 6$) samples, (d) carrier concentration (n) and carrier mobility (μ) at room temperature of the samples

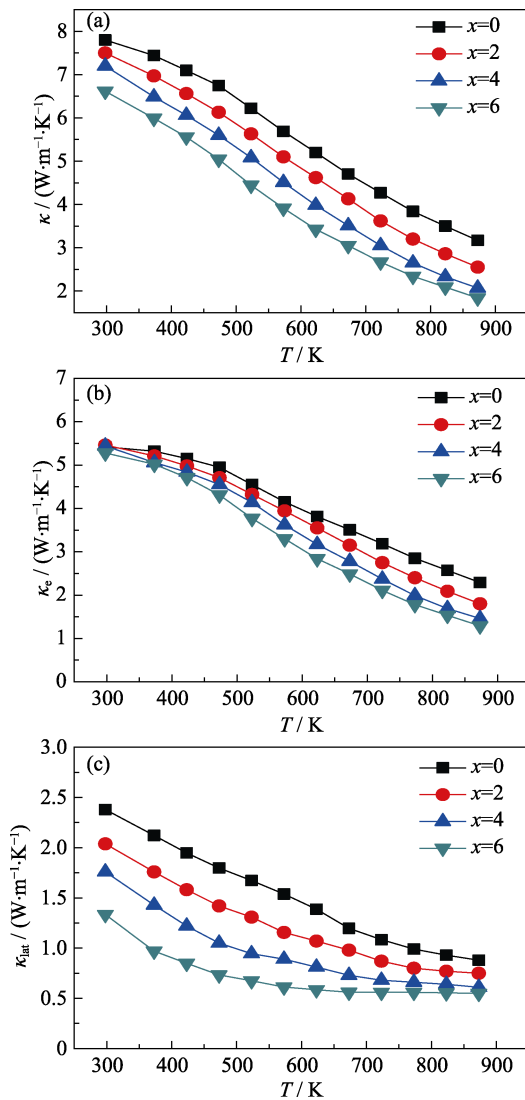


图6 SnTe-xmol%SnO 样品的(a)热导率, (b)电子热导率和(c)晶格热导率随温度变化的关系

Fig. 6 Temperature dependence of (a) thermal conductivity, (b) carrier thermal conductivity and (c) lattice thermal conductivity of SnTe-xmol%SnO samples

T 为绝对温度, 这里 L 按照单带模型 Seebeck 系数计算得到^[24], 总热导率减去电子热导率即为晶格热导率。Pei 等^[18]和 Tan 等^[25]报道的基体 SnTe 的晶格热导率分别约为 $1.7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (@850 K) 和 $1.5 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (@873 K), 其制备工艺为熔炼-热压烧结/SPS。本实验的基体 SnTe 在 873 K 下具有较低的晶格热导率, 这与试样的合成工艺(熔炼-球磨-热压烧结)有关, 即球磨后颗粒较细, 并伴随有大量晶体缺陷产生, 热压后显微结构及缺陷得以保存, 对声子散射作用增强。Zhang 等^[26]通过类似方法制备 SnTe 基体的晶格热导率($\sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (@873 K))与本工作中 SnTe 基体的晶格热导率值相当。

添加 SnO 明显降低了 SnTe 样品的总热导率, 由 $3.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $1.8 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (@873 K)。基于

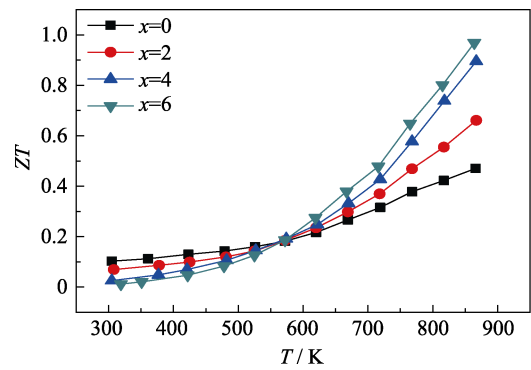


图7 SnTe-xmol%SnO 样品的 ZT 值随温度变化的关系

Fig. 7 Temperature dependence of ZT values of SnTe-xmol%SnO samples

图4分析结果, SnO_2 第二相对样品的电输运性能无显著影响, 因此图 6(b)样品电子热导率的降低主要来源于 SnO 歧化反应导致的 Sn 自掺杂, 使电子热导率由 $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $1.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (@873 K)。由于 Sn 含量少幅变化对 SnTe 的晶格热导率几乎无影响^[17], 样品的晶格热导率的降低主要来自于 SnO 歧化反应析出的 SnO_2 第二相对声子的散射作用。基于图3分析讨论, 歧化反应析出的 SnO_2 颗粒均匀弥散分布在 SnTe 晶界处且尺寸从数十到数百纳米不等, 形成多尺度的声子散射中心, 从而有效降低样品的晶格热导率, 使其声子热导率由 $0.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降低到 $0.6 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (@873 K)。

2.4 无量纲热电优值(ZT)

图7为 SnTe 样品的 ZT 值随温度变化的曲线, 随 SnO 添加量的增加, 由于歧化反应析出的 Sn 单质和 SnO_2 纳米相对样品电输运性能的解耦合调控增强, 样品高温段的 ZT 值显著增大。当 SnO 加入量为 6mol% 时, SnTe 复合热电材料的最大 ZT 值达到 0.96 (@873 K), 相比于基体(~ 0.47)提升了一倍左右。

3 结论

SnO 在升温过程中会发生歧化反应, 生成 Sn 单质和 SnO_2 。本研究利用该反应直接复合 SnO 和 SnTe 粉体, 在热压烧结过程中 SnO 原位分解实现 Sn 的自掺杂和 SnO_2 纳米相的同步添加。其中 Sn 的自掺杂会显著降低载流子浓度及电子热导率, 并提高功率因子; 原位析出的 SnO_2 纳米相单分散均匀地分布在 SnTe 晶界处, 对声子实现多尺度散射, 有效降低晶格热导率。当 SnO 添加量为 6mol% 时, SnTe 的 ZT 值达 0.96 (@873 K), 比基体提升一倍左右。这种

歧化反应的协同调控方式,具有一定的普适性,通过优化参数可以进一步有效提高 SnTe、(BiSb)₂Te₃ 和 SnSe 等若干体系的热电性能。

参考文献:

- [1] 朱铁军, 赵新兵. β -FeSi₂ 热电材料的性能优化及测试方法. 材料科学与工程, 1999(4): 55–59.
- [2] ZHU T J, CAO Y Q, ZHANG Q, *et al.* Bulk nanostructured thermoelectric materials: preparation, structure and properties. *Journal of Electronic Materials*, 2010, **39(9)**: 1990–1995.
- [3] YU C, ZHU T J, SHI R Z, *et al.* High-performance half-Heusler thermoelectric materials Hf_{1-x}Zr_xNiSn_{1-y}Sb_y prepared by levitation melting and spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 2009, **57(9)**: 2757–2764.
- [4] XIE H H, WANG H, PEI Y Z, *et al.* Beneficial contribution of alloy disorder to electron and phonon transport in half-Heusler thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23(41)**: 5123–5130.
- [5] CHEN Z W, ZHANG X Y, PEI Y Z, *et al.* Manipulation of phonon transport in thermoelectrics. *Advanced Materials*, 2018, **30(17)**: 1705617–1–12.
- [6] MOSHWAN R, YANG L, ZOU J, *et al.* Eco-friendly SnTe thermoelectric materials: progress and future challenges. *Advanced Functional Materials*, 2017, **27(43)**: 1703278–1–18.
- [7] 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*, 2016, **28(1)**: 376–384.
- [8] TAN X F, LIU G Q, XU J T, *et al.* Thermoelectric properties of In-Hg co-doping in SnTe: energy band engineering. *Journal of Materiomics*, 2018, **4(1)**: 62–67.
- [9] JIANG Q H, YANG J Y, LIU Y, *et al.* Microstructure tailoring in nanostructured thermoelectric materials. *Journal of Advanced Dielectrics*, 2016, **6(1)**: 1630002–1–16.
- [10] BISWAS K, HE J Q, WANG G Y, *et al.* High thermoelectric figure of merit in nanostructured p-type PbTe-MTe (M=Ca, Ba). *Energy & Environmental Science*, 2011, **4(11)**: 4675–4684.
- [11] HERMAN F, KORTUM R, ORTENBURGER I, *et al.* Relativistic band structure of GeTe, SnTe, PbTe, PbSe, and PbS. *Journal de Physique Colloques*, 1968, **29(C4)**: C4–62–C64–77.
- [12] BREBRICK R F. Deviations from stoichiometry and electrical properties in SnTe. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1963, **24(1)**: 27–36.
- [13] BREBRICK R F, STRAUSS A J. Anomalous thermoelectric power as evidence for two-valence bands in SnTe. *Physical Review*, 1963, **131(1)**: 104–110.
- [14] CROCKER A J, ROGERS L M. Interpretation of the Hall coefficient, electrical resistivity and seebeck coefficient of p-type lead telluride. *British Journal of Applied Physics*, 1967, **18(5)**: 563.
- [15] VEDENEV V P, KRIVORUCHKO S P, SABO E P. Tin telluride based thermoelectrical alloys. *Semiconductors*, 1998, **32(3)**: 241–244.
- [16] ZHAO L D, ZHANG X, WU H J, *et al.* Enhanced thermoelectric properties in the counter-doped SnTe system with strained endotaxial SrTe. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(7)**: 2366–2373.
- [17] TAN G J, ZHAO L D, SHI F Y, *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)**: 7006–7017.
- [18] PEI Y Z, ZHENG L L, LI W, *et al.* Interstitial point defect scattering contributing to high thermoelectric performance in SnTe. *Advanced Electronic Materials*, 2016, **2(6)**: 1600019.
- [19] ZHOU Z W, YANG J Y, JIANG Q H, *et al.* Multiple effects of Bi doping in enhancing the thermoelectric properties of SnTe. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4(34)**: 13171–13175.
- [20] ZHENG L L, LI W, LIN S Q, *et al.* Interstitial defects improving thermoelectric SnTe in addition to band convergence. *ACS Energy Letters*, 2017, **2(3)**: 563–568.
- [21] 陶东平, 杨显万. 氧化亚锡歧化还原动力学和二氧化锡还原机理. 中国有色金属学报, 1998(1): 129–133.
- [22] PEI Y Z, SHI X Y, LALONDE A, *et al.* Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, **473(7345)**: 66.
- [23] LITTLEWOOD P B, MIHAILA B, SCHULZE R K, *et al.* Band structure of SnTe studied by photoemission spectroscopy. *Physical Review Letters*, 2010, **105(8)**: 086404–1–4.
- [24] LIU W S, ZHANG Q Y, LAN Y C, *et al.* Thermoelectric property studies on Cu-doped n-type Cu_xBi₂Te_{2.7}Se_{0.3} nanocomposites. *Advanced Energy Materials*, 2011, **1(4)**: 577–587.
- [25] TAN G J, SHI F Y, HAO S H, *et al.* Codoping in SnTe: enhancement of thermoelectric performance through synergy of resonance levels and band convergence. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137(15)**: 5100–5112.
- [26] ZHANG Q, LIAO B L, LAN Y C, *et al.* High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, **110(33)**: 13261–13266.