● 试验研究 Experimental Research ●

DOI：10.16410/j.issn1000-8365.2023.3094

通过超快烧结法制备高性能硒化银热电材料

廖义燕[1]，李盼盼[1]，王泽高[1]，周重见[2,3]，杨 磊[1]

(1. 四川大学 材料科学与工程学院，四川 成都 610065；2. 西北工业大学 材料学院，陕西 西安 710072；3. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室，陕西 西安 710072)

摘 要：Ag_2Se 是一种本征热电性能和机械性能良好的 n 型室温热电材料，近年来受到研究者的广泛关注。本文将冷压工艺和碳热法相结合开发了一种超快烧结法来制备 Ag_2Se 块体材料，可在 1 min 内完成烧结。通过调整烧结温度，Ag_2Se 样品的电输运性能可以得到调控，而超快烧工艺能够获得多孔样品，使热导率显著降低，在 300 K 时，超快烧结样品的总热导率能低至 0.56 W/(m·K)，相比于放电等离子体烧结法制备的纯相 Ag_2Se 块体，降低了约 44%。最终在 673 K 温度下烧结的 Ag_2Se 样品获得了约为 0.66 的室温 zT 值，与传统方法制备的室温热电材料相当。本工作展示了一种便捷、高效的热电材料烧结方法，可以制备出热电性能优异的 Ag_2Se 块体，同时为 Ag_2Se 进一步的性能优化提供了基础。

关键词：Ag_2Se；室温；快速烧结；热电性能

中图分类号：TB34 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-8365(2023)06-0576-07

Preparation of High-performance Silver Selenide Thermoelectric Materials by an Ultrafast Sintering Method

LIAO Yiyan[1], LI Panpan[1], WANG Zegao[1], ZHOU Chongjian[2,3], YANG Lei[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. School of Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 3. State Key Laboratory of Solidification Technology, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Ag_2Se is an n-type room temperature thermoelectric material with excellent intrinsic thermoelectric and mechanical properties and has received increasing attention from researchers in recent years. In this study, we have developed an ultrafast sintering method to prepare Ag_2Se bulk materials combining the cold pressing process and the Joule-heating method, which can be completed in less than one minute. By modifying the sintering temperature, the electrical transport properties of the Ag_2Se samples can be tuned. The ultrafast sintering process maintains the porous structure of the cold pressed samples, resulting in a significantly reduced thermal conductivity as low as 0.56 W/(m·K) at 300 K, which is ~44% lower than that of the Ag_2Se bulk prepared by using the spark plasma sintering method. Eventually, a room-temperature zT value of ~0.66 is obtained in ultrafastsintered Ag_2Se at 673 K, which is comparable to the room-temperature thermoelectric materials prepared by conventional methods. This work proposes a convenient and efficient method for sintering thermoelectric materials with promising thermoelectric performance.

Key words: Ag_2Se; room temperature; ultrafast sintering; thermoelectric performance

热电技术可以实现热能和电能的直接相互转换，在缓解能源危机和减轻环境污染方面表现出极大的应用潜力，吸引了研究者的关注[1]。热电器件在实际应用过程中具有安静、零排放、体积小和无运动部件等特点[2-3]，能量转换效率由材料的无量纲参数热电优值衡量[4-6]：

收稿日期：2023-04-18

基金项目：国家自然科学基金(52002254, 52272160)；西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202210)

作者简介：廖义燕，1999 年生，硕士生. 研究方向：室温热电材料性能优化研究工作. 电话：15008413454, Email: liaoyiyan@stu.scu.edu.cn

通讯作者：杨 磊，1986 年生，博士，副教授. 研究方向：高性能热电材料的纳米化合成及表征研究工作. 电话：18585135266, Email: lyang1986@scu.edu.cn

引用格式：廖义燕，李盼盼，王泽高，等. 通过超快烧结法制备高性能硒化银热电材料[J]. 铸造技术，2023，44(6)：576-582.

LIAO Y Y, LI P P, WANG Z G, et al. Preparation of high-performance silver selenide thermoelectric materials by an ultrafast sintering method[J]. Foundry Technology, 2023, 44(6): 576-582.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$zT=S^2\sigma T/\kappa \quad (1)$$

式中，S 和 σ 分别为塞贝克系数和电导率；$S^2\sigma$ 为功率因子(power factor, PF)；T 为绝对温度；κ 为材料的总热导率，由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l 组成，用下式表示：

$$\kappa=\kappa_e+\kappa_l \quad (2)$$

zT 值越大，材料的能量转化效率越高。近年来，随着低品级废热回收、无振动小型化制冷元件和人体可穿戴设备等应用场景的需求增多[7-8]，热电材料在室温附近的器件应用逐渐突出，高性能室温热电材料受到广泛关注。

Ag_2Se 是一种 n 型窄带隙半导体，电子迁移率高，具有好的本征 σ 和低的 κ_l，在室温附近表现出较优的热电性能[9-11]。此外，Ag_2Se 的组成元素 Ag 和 Se 元素相比 Bi_2Te_3 拥有着较高的地壳丰度，对环境友好，且块体 Ag_2Se 具有较佳的力学性能[10,12-13]，有望取代室温范围内研究最广泛、商业化应用较成功的 Bi_2Te_3 基热电材料，促进室温热电材料与器件的发展。目前报道的 Ag_2Se 基热电材料的制备工艺有高温熔融法(high temperature melting, HTM)[14]、湿化学法(wet chemical method, WC)结合放电等离子烧结法(spark plasma sintering, SPS)[10]、机械合金化法(mechanical alloying, MA)结合 SPS[9]、手工研磨(hand grinding, HG)结合冷压法(cold pressing, CP)[15]等。然而由于高温熔融过程的高温环境中 Ag 离子易迁移，导致以上工艺控制 Ag_2Se 的计量比困难，工艺稳定性差；另一方面，虽然 SPS 过程中脉冲电流产生的等离子体有利于加快烧结速率，但其设备较昂贵；HG 结合 CP 过程快速简便，但手工研磨影响因素过多且难以统一，致使实验的重复性不好。因此，开发一种简单、快速，重复性高，能够保持材料化学计量比的制备工艺，有利于更高效地进一步开展热电材料本征性能和性能优化的系统、深入研究。

本研究开发了一种具有时间和成本优势的 Ag_2Se 热电材料制备工艺。采用溶剂热法合成 Ag_2Se 粉体，再通过基于冷压工艺进行粉体定形和碳热工艺进行粉体间凝固两步骤结合的超快烧结法(ultra-fast sintering, US)制备成 Ag_2Se 块体。物相和显微结构分析结果表明，通过 US 工艺能制备纯相多孔非致密的 Ag_2Se 块体，且具有不错的机械性能与稳定性。系统分析 US Ag_2Se 样品在 300~345 K 室温区间内热电性能的演变规律后发现，通过 US 法制备的多孔 Ag_2Se 样品由于晶粒间融合较好，能够保持较佳的电导率。得益于多孔结构，热导率极低，特别是在 673 K 烧结温度下制备的 Ag_2Se 样品拥有低至 0.56 W/(m·K)的超低总热导率。最终，在673 K 温度下烧结的 Ag_2Se 样品室温 zT 值达到 ~0.66，具有很好的发展潜力。

1　实验材料与方法

1.1　实验材料

所采用的试剂分别为：硝酸银 ($AgNO_3$，纯度 99.9%，成都科隆)，硒粉(Se，纯度 99.99%，上海阿拉丁)，乙二醇($(CH_2OH)_2$，纯度 99%，成都科隆)，氢氧化钠(NaOH，纯度 98%，成都科隆)。

1.2　实验方法

采用溶剂热法合成 Ag_2Se 粉体，利用超快高温炉，基于冷压法和碳热法相结合的快速烧结法，将 Ag_2Se 粉体烧结为块体。制备 Ag_2Se 块体的流程如图 1 所示。

(1)溶剂热法制备硒化银粉体　称量 45 ml 的 $(CH_2OH)_2$ 加入 100 ml 聚四氟乙烯内胆中，先后称取 1.698 7 g $AgNO_3$ 和 0.394 8 g Se 粉加入到乙二醇中形成浆料，搅拌 15 min，再加入 5 ml 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液形成浆料，搅拌 15 min。将聚四氟乙烯内胆转移到不锈钢反应釜中，反应釜移至高温烘

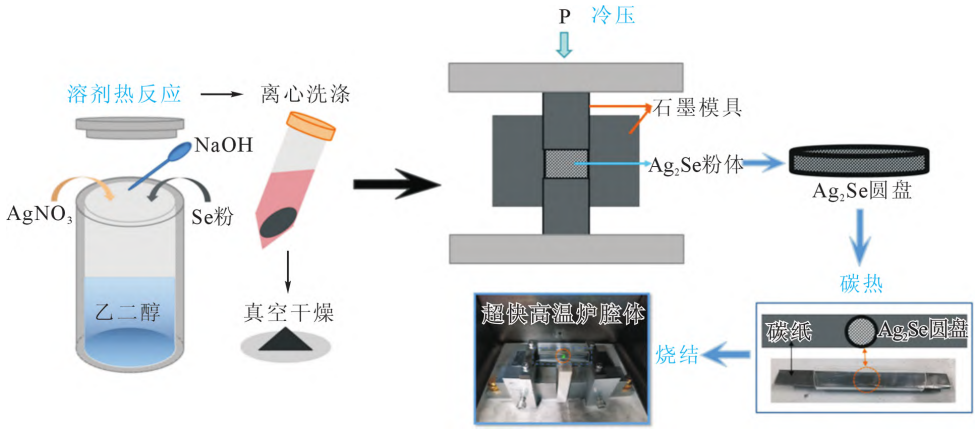


图 1　超快烧结 Ag_2Se 块体制备流程示意图

Fig.1　Schematic diagram of the preparation process of ultrafast sintered Ag_2Se

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

箱，在 503 K 温度下反应 24 h，随炉冷却至室温。使用去离子水和无水乙醇将得到的产物在高速离心机中交替清洗 3 次，将样品置于 333 K 真空干燥箱中干燥 12 h，得到粉体产物。

(2)冷压　将通过溶剂热法制备得到的Ag_2Se粉体称取 1.50 g 装入内径为 12.7 mm 的圆柱形高强模具后，置于冷压机上，在 10 MPa 的压力下将粉体冷压成圆盘样品。

(3)碳热烧结　向冷压圆盘表面喷洒一层碳化硼，保护样品不会被大电流冲击造成损耗。将处理好的圆盘样品使用碳纸包裹并装在小石英管中，置于超快高温炉腔体内，抽真空并通入氩气，反复 2 次，设置好参数开始烧结（烧结温度分别设置为 673、723、773、823 和 873 K，烧结时间为 30 s）。烧结完成后，待腔内温度降至室温再取出样品。清理块体样品表面并打磨抛光，根据需求将样品切割用于表征与测试。

(4)将冷压样品命名为 CP，将烧结得到的块体样品分别命名为 SPS-623(放电等离子体烧结，对照组)，US-x(x=673、723、773、823 和 873)。

1.3　表征

样品的物相结构采用 X 射线衍射仪(X-Ray Diffraction, XRD-6100，日本岛津公司)来表征，测试条件为采用 Cu 的 Kα1 射线，波长为 1.540 6 Å。形貌通过扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM，FEI Inspect F50)来观察。热电性能的测试温区为 300~345 K，σ 和 S 使用北京柯锐欧 CTA-3 同时测试。热扩散系数 D 使用德国林赛斯 LFA1000 基于激光闪射法测量；样品密度 ρ 使用密度天平基于阿基米德排水法测试；比热容 C_P 使用 Dulong-Petit 值，总热导率通过式(3)计算得到：

$$\kappa=\rho C_P D \tag{3}$$

室温霍尔系数 R_H 采用范德堡法测试，样品的载流子浓度 n_H 和载流子迁移率 μ_H 分别通过式(4~5)计算求得：

$$n_H=1/(eR_H) \tag{4}$$

$$\mu_H=\sigma R_H \tag{5}$$

样品的维氏硬度 HV 用维氏硬度计HV100BZ 采用压痕法测试，测试条件为 1 kgf，10 s。

2　实验结果及讨论

图 2(a)为烧结后得到的 Ag_2Se 块体的 XRD 谱图。从图中可以看到，US 烧结样品的 XRD 谱图与正交相 Ag_2Se 的标准 PDF 卡片(PDF#24-1041)相对应，与烧结前的 Ag_2Se 粉末相比，在 38°左右发现微弱的 Ag 的(111)衍射峰，可能来源于高温烧结时导致的些许 Se 挥发和 Ag 的迁移析出[9]。在图中未观察到其他杂峰，峰位置也未发生偏移，表明 Ag_2Se 粉体样品在经过不同 US 温度烧结为块体后其组成成分无明显变化。图 2(b)是 Ag_2Se 粉体经过冷压后的块体的 SEM 照片，可以看出，CP 样品结构不致密，这与其自身通过阿基米德排水法测定都得到的密度和致密度相符合，如表 1 所示。图 2(d~h)表征了不同 US 温度得到的 Ag_2Se 块体样品的断面 SEM 图，可以看出 Ag_2Se 块体中颗粒尺寸大约在 2 μm 左右。与图 2(c)中 SPS 制备的致密 Ag_2Se 块体相比，在 US 样品的断面形貌中，可以发现颗粒间存在较多的空隙，与 CP 样品的形貌相似，同样呈现非致密结构。从表 1 中数据可以得到，US 样品的致密度均在 79%左右(与 CP 样品致密度接近)，低于 SPS 制备的 Ag_2Se 块体的致密度(致密度 >95%)，这源于在碳热烧结过程中，对碳纸包覆的 Ag_2Se 冷压圆片未施加额外的烧结压力，使得样品保持了冷压后的非致密结构。此外，不同 US 温度下，样品的形貌结构和致密度相似，说明空隙生成受碳热烧结温度影响不大。对抛光样品进行背散射电子像观察，也能清楚观察到孔洞的存在，如图 2(i)所示，这种非致密结构能有效降低 κ_l。

表1 不同烧结温度下Ag_2Se样品密度和致密度
Tab.1 Densities and relative densities of Ag_2Se samples obtained with different sintering conditions

Sample ID	Density/(g·cm^{-3})	Relative density/%
CP	6.531	79.5
SPS-623	8.136	99.0
US-673	6.511	79.2
US-723	6.427	78.2
US-773	6.446	78.4
US-823	6.488	78.9
US-873	6.493	79.0

图 3 是 Ag_2Se 样品在 300~345 K 近室温区的电性能。其中，图 3(a)展示了 σ 与温度相关的变化曲线，所有样品的 σ 都是随温度的升高呈现上升趋势，表现为一种典型的半导体特性。从图中可以看到，随着样品的 US 烧结温度从 673 K 升高至 723 K，样品的 σ 增大，进一步提高烧结温度后(723 ~873 K)，样品的 σ 并没有显著变化，在 773 K 温度下烧结的样品具有最高的 σ。另外，还可以看到在 300~330 K 左右的温度范围内，US 烧结样品的 σ 均比 SPS 烧结样品低，随着测试温度升至 330 K 以上时，观察到 US 烧结样品的 σ 急剧增大，甚至超过了 SPS 烧结样品的 σ。因此，US 法制备的样品仍具有较良好的电导

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

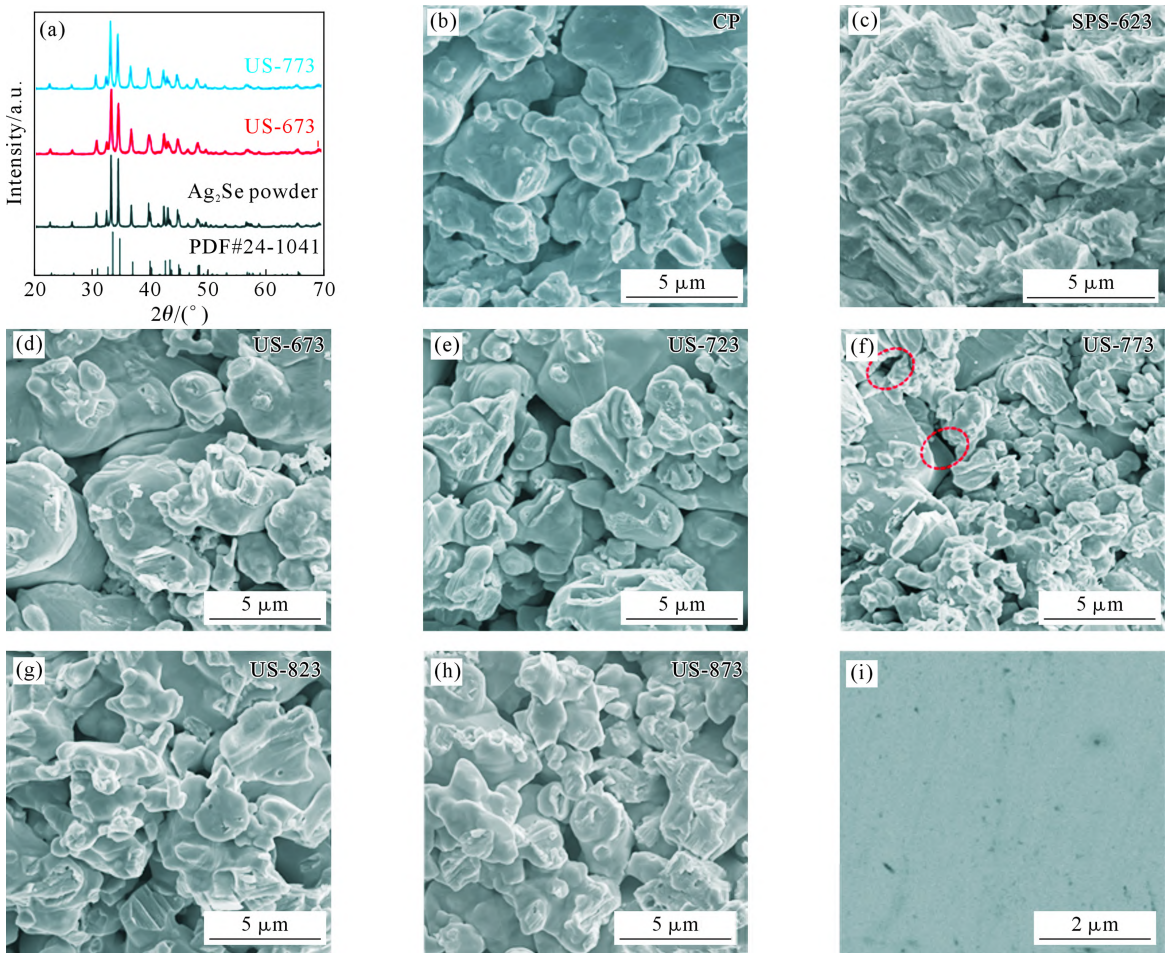


图 2　Ag_2Se 样品的物相与结构表征：(a) Ag_2Se 粉末和通过 US 法制备的 Ag_2Se 块体的 XRD 谱图，(b~h) 通过不同烧结方法得到的 Ag_2Se 块体的 SEM 照片，(i) US-773 样品抛光后的背散射 SEM 照片

Fig.2　Phase and structure characterization of Ag_2Se samples: (a) XRD patterns of Ag_2Se powder and as-sintered bulks, (b~h) SEM images of Ag_2Se bulk prepared by different sintering methods, (i) backscattered SEM images of polished US-773 sample

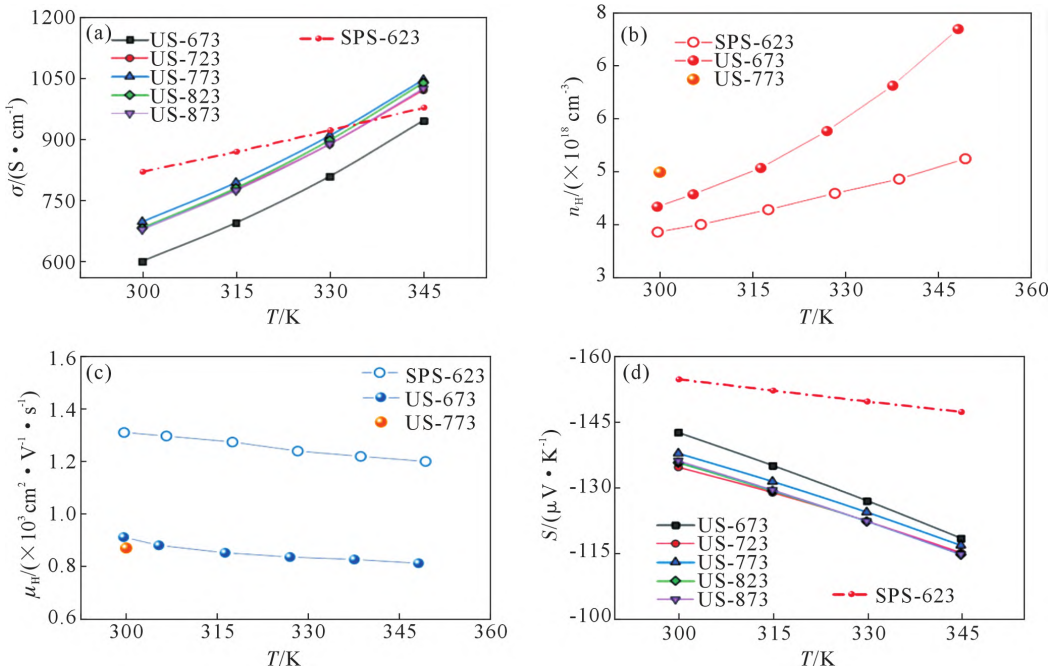


图 3　不同烧结温度下 Ag_2Se 样品随温度变化的电性能：(a) 电导率，(b) 塞贝克系数，(c) 霍尔载流子浓度，(d) 霍尔迁移率

Fig.3　Temperature-dependent electrical properties of Ag_2Se samples with different sintering temperatures: (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) Hall carrier concentration, (d) Hall mobility

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

率。为了进一步分析 US 样品 σ 的变化原因，对 SPS 样品和部分 US 样品进行了霍尔测试，得到的随温度变化的 n_H 和 μ_H 分别如图 3(b~c)所示。从图 3(b)中可以看到，US-773 样品的 n_H 为 4.99×10^{18} cm^{-3}，高于 US-673 样品的 4.34×10^{18} cm^{-3}，因为高温烧结过程中 Se 容易挥发[16]，所以烧结温度的提升导致烧结后样品的 n_H 增大。另外，US 烧结温度的提升可以促进 Ag_2Se 晶粒的融合，有利于电子传输，但同时颗粒中的部分气体来不及排除，又会在块体中形成孔洞散射载流子。由于缺陷和高 n_H 都会造成 μ_H 的下降，如图 3(c)所示，US-773 样品的 μ_H 略微低于 US-673 样品。综合考虑电子浓度的变化及电子传输受到的影响，所以在 US-773 样品中获得了最高 σ，这表明优化 US 温度还是能对 Ag_2Se 样品的 σ 起到一定提升效果。从图 3(b)中还能看到，US 样品的 n_H 在整个测试温度范围内均高于 SPS 样品，这是因为在两种烧结工艺过程中 Ag^+ 的活动性不同，制备出的 Ag_2Se 块体的化学计量比有偏差，电子能带结构存在差异，导致 n_H 的不同[17-18]。如图 3(c)所示，US 样品的 μ_H 均低于 SPS 样品，这是由于 US 制备的 Ag_2Se 样品是非致密结构块体，其中的缺陷数量高于 SPS 样品，对电子传输的阻碍影响更大，使样品的 μ_H 降低。在室温时，我们发现 US 样品的 n_H 的增加并未补偿到 μ_H 降低对 σ 的影响，所以室温时 US 样品的 σ 低于 SPS 样品。Ag_2Se 材料的 σ 升高由载流子的热激发造成，从图 3(b)中观察到当测试温度提高时，由于电子能带结构的不同，US 样品的热激发相比 SPS 样品更加剧烈，n_H 增加得更快，所以随着温度的升高，US 样品的 σ 急剧上升，逐渐高于 SPS 样品。图 3(d)所示为 US 样品的 S 随 T 的变化曲线，所有样品的 S 均显示为负值，这表明所制备的 Ag_2Se 样品均为 n 型半导体，且样品的 S 绝对值均随着温度的升高而减小。此外，由于烧结温度和电子能带结构不同造成的 n_H 差异也反映在 S 上。n_H 高和电子传输受到的散射强烈使得 US 样品的 S 绝对值均低于 SPS 样品，US-773 样品具有最高的 n_H 和最低的 μ_H，所以相比较起来它具有低的 S。热激发加剧的情况也致使 US 制备样品的 S 绝对值降低的幅度明显大于 SPS 制备的 Ag_2Se。

图 4 为 Ag_2Se 块体样品的热性能。从图 4(a)中可以看出，在整个测试温度范围内，所有样品的 κ 都是随温度升高而升高，但由于 US 烧结样品的非致密结构，使得其 κ 与 SPS 样品相比极低，均低于 0.75 W/(m·K)，甚至在 300 K 时最低达到了 0.56 W/(m·K)，比 SPS 烧结的 Ag_2Se 样品的最低 κ(0.98 W/(m·K)，300 K 时降低了约 44%。为了深入分析这些样品的 κ，κ_e 通过下式的 Wiedemann-Franz 定律计算得到：

$$\kappa_e=L\sigma T \tag{6}$$

式中，L 为洛伦兹常数，由式(7~9)计算得到：

$$S=\frac{k_B}{e}\left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)}-\eta\right] \tag{7}$$

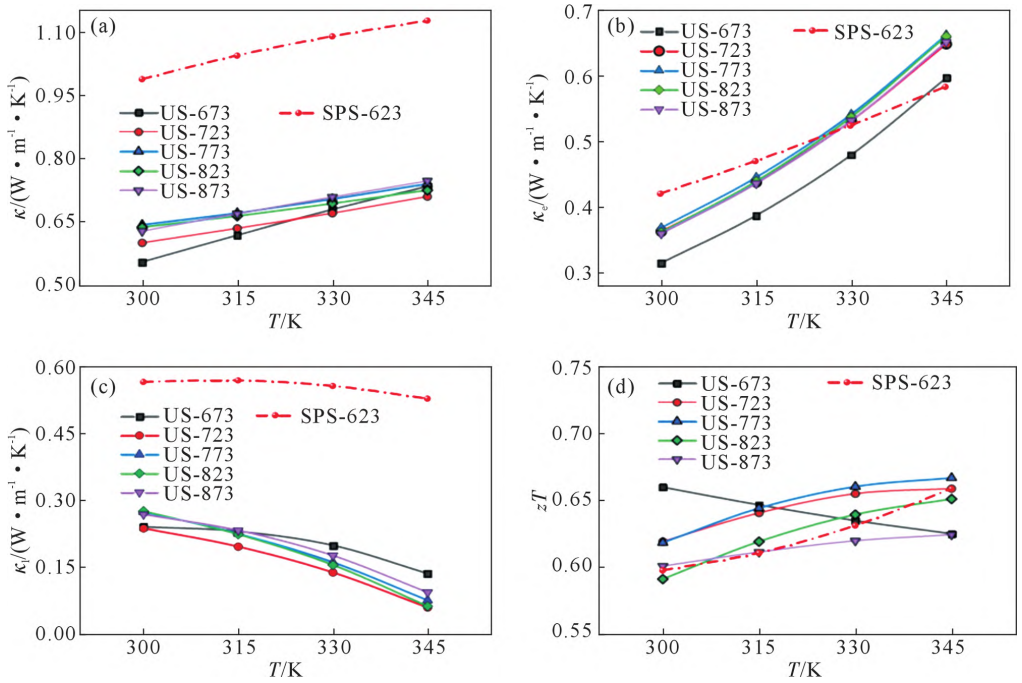


图 4 不同烧结温度下 Ag_2Se 样品的热性能：(a) 总热导率，(b) 电子热导率，(c) 晶格热导率，(d) zT 值

Fig.4 Temperature-dependent thermal properties of Ag_2Se samples with different sintering temperatures: (a) total thermal conductivity, (b) electronic thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, (d) zT values

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$$F_n(\eta)=\int_0^{\infty}\frac{\chi^n}{1+\exp(\chi-\eta)}\mathrm{d}\chi \tag{8}$$

$$L=\left(\frac{k_B}{e}\right)^2\left\{\frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)}-\left[\frac{(r+5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)}\right]^2\right\} \tag{9}$$

式中，k_B 为玻尔兹曼常数；e 为元电荷；r 为散射因子；η 为约化费米能级；χ 为约化载流子能量；$F_n(\eta)$为费米积分。图 4(b)是计算得到的 κ_e,κ_e 的走势与 σ 相似，这是因为不同样品的 L 相差不大，所以 κ_e 值几乎取决于 σ。在忽略双极热导率的情况下，用 κ-κ_e 就能得到 κ_l，如图 4(c)所示。所有样品具有极低的 κ_l，在 300 K 时，κ_l 低至 0.24~0.28 W/(m·K)，在 345 K 时，κ_l 低至 0.06~0.14 W/(m·K)，其中 0.06 W/(m·K)的超低 κ_l 有部分来源于目前的计算方法导致 L 被高估，尤其是本样品中在 345 K 时的高 σ 更加放大 L 的高估对 κ_e 的影响，从而使得 κ_l 的值极低。Ag_2Se 本身就具有低 κ_l，而利用溶剂热法结合 US 烧结得到的样品则具有更低的 κ_l。US 烧结样品中的超低 κ_l 不仅得益于的本征低 κ_l，也得益于其非致密块体结构中的空隙和孔洞造成的强的声子散射。图 4(d)是根据 σ，S 和 κ 计算得到的 zT 值，US 烧结样品的 zT 在整个测试温度区间内与 SPS 样品相当，其中，US-673 样品在 300 K 时的 zT 值为 0.66，高于 SPS 制备的 Ag_2Se 块体的室温 zT。

US 法制备的 Ag_2Se 样品具有与 SPS 法相当的近室温区 zT 值，但在实际应用中还要注重在一个温度区间的平均 zT 值。图 5(a)是 Ag_2Se 块体样品在 300~345 K 温度区间内的平均 zT 值，从图中可以看出，US 法制备的 Ag_2Se 样品在近室温区的平均 zT 值(0.649)略高于 SPS 制备的样品(0.623)，表明 US 法制备的样品也有望用于热电器件的搭建。近年来，热电材料的力学性能逐渐被重视。为了研究非致密结构对样品机械性能的影响，采用压痕法测量了不同制备方法和不同 US 温度下得到样品的维氏硬度HV，如图 5(b)所示，US 样品的 HV 虽略高于商业 n 型 Bi_2Te_3 基材料[19]，但相比其他传统的 Ag_2Se 制备工艺还有很大的提升空间，未来需要进一步考虑采用一些力学性能强化策略便于更好地进行器件应用。为了保证热电器件在工作温度下的使用寿命，对通过 US 法制备得到的 Ag_2Se 块体材料进行热稳定性测试。以具有最高 zT 值的 US-773 样品为例，在其最高 zT 值所在温度(345 K)下连续 16 h，间隔 6 min 测量 1 次 σ 和 S，如图 5(c)所示，在整个测试过程中 σ 和 S 的值几乎没有波动，表明 US 法烧结的 Ag_2Se 块体在近室温区使用过程中可以保持优异的热稳定性。

3　结论

(1)US 制备的 Ag_2Se 块体是非致密多孔结构，其致密度应与冷压时所施加的压力有关，调控 US 温度对晶粒尺寸与结构的影响效果微弱。

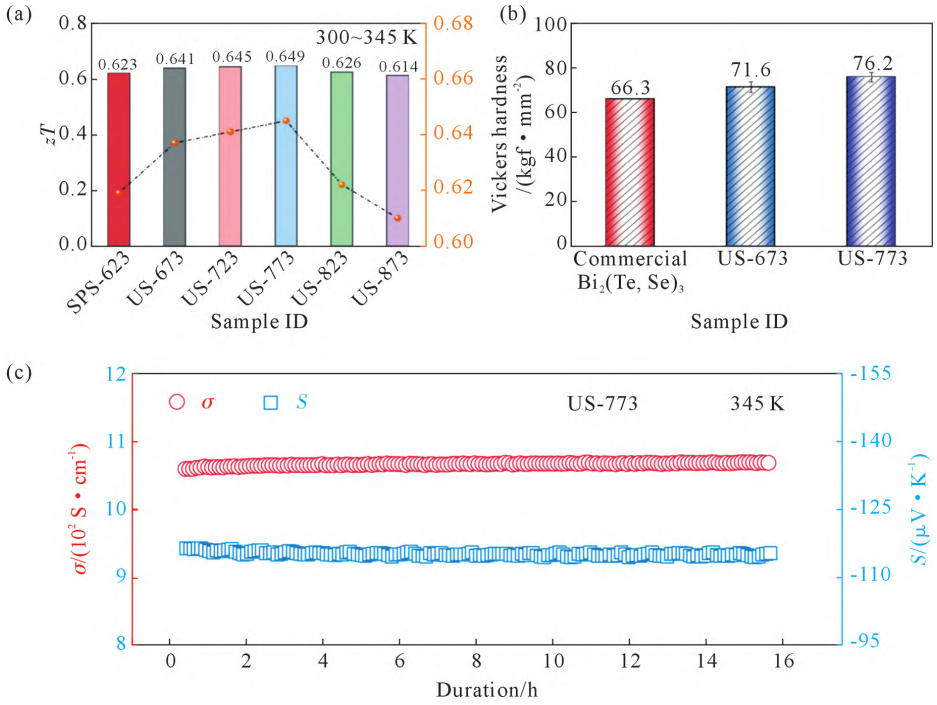


图 5　不同 US 温度下 Ag_2Se 块体样品的使用性能：(a) 在 300~345 K 之间的 zT 平均值，(b) 维氏硬度和商业 Bi_2Te_3 基材料的维氏硬度，(c) 连续 16 h 在 345 K 下对 US-773 样品的电导率和塞贝克系数的热稳定性测试

Fig.5　Evaluation of the application performance of US samples: (a) average zT values between 300~345 K, (b) Vickers hardness compared to commercial Bi_2Te_3-based materials, (c) thermal stability test of σ and S coefficient for US-773 sample at 345 K for 16 h

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(2)非致密的 Ag_2Se 块体由于结构缺陷的散射导致载流子输运受到阻碍，其电性能会低于 SPS 制备的致密 Ag_2Se 块体的电性能。然而缺陷结构对声子的散射增强效果以及非致密结构显著降低了样品的热导率(300 K 时，在 US-673 样品中获得了 ~0.56 W/(m·K)的低总热导率)，可以补偿电性能，最终获得了与 SPS 制备的块体样品相当甚至略高的室温 zT 值(在 US-673 样品中，室温 zT 值为 ~0.66)。

(3)US 法合成的 Ag_2Se 块体极具潜力，但 n_H 较高是影响其更高 zT 值的关键所在，若能降低 Ag_2Se 块体的载流子浓度，则能够进一步优化其室温 zT 值和近室温范围内的平均 zT 值，有望取代其他室温热电材料，促进室温热电器件的应用发展。

参考文献：

[1] HOOSHMAND ZAFERANI S, JAFARIAN M, VASHAEE D, et al. Thermal Management systems and waste heat recycling by thermoelectric generators—an overview [J]. Energies, 2021, 14 (18): 5646.

[2] SHI X L, ZOU J, CHEN Z G. Advanced thermoelectric design: From materials and structures to devices [J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7399-7515.

[3] YAN Q Y, KANATZIDIS M G. High-performance thermoelectrics and challenges for practical devices[J]. Nature Materials, 2022, 21 (5): 503-513.

[4] 赵立东，王思宁，肖钰. 热电材料的载流子迁移率优化[J]. 金属学报，2021, 57(9): 1171-1183.
ZHAO L D, WANG S N, XIAO Y. Carrier mobility optimization in thermoelectric materials [J]. Acta Metallurgica Sinica，2021，57(9): 1171-1183.

[5] YANG L, CHEN Z G, DARGUSCH M S, et al. High performance thermoelectric materials: Progress and their applications [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(6): 1701797.

[6] QIN B C, WANG D Y, LIU X X, et al. Power generation and thermoelectric cooling enabled by momentum and energy multiband alignments[J]. Science, 2021, 373(6554): 556-561.

[7] DING J M, ZHAO W R, JIN W L, et al. Advanced thermoelectric materials for flexible cooling application[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(20): 2010695.

[8] LI L, LIU W D, LIU Q, et al. Multifunctional wearable thermoelectrics for personal thermal management[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(22): 2200548.

[9] CHEN J, SUN Q, BAO D Y, et al. Hierarchical structures advance thermoelectric properties of porous n-type β-Ag_2Se [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(46): 51523-51529.

[10] WANG H Y, LIU X F, ZHOU Z Z, et al. Constructing n-type Ag_2Se/CNTs composites toward synergistically enhanced thermoelectric and mechanical performance [J]. Acta Materialia, 2022, 223: 117502.

[11] LIANG J S, QIU P F, ZHU Y, et al. Crystalline structure-dependent mechanical and thermoelectric performance in $Ag_2Se_{1-x}S_x$ system [J]. Research, 2020, 2020: 6591981.

[12] WANG H Y, HAN G, ZHANG B, et al. $AgSbSe_2$ inclusions enabling high thermoelectric and mechanical performance in n-type Ag_2Se-based composites[J]. Acta Materialia, 2023, 248: 118753.

[13] CHEN J, SUN Q, BAO D Y, et al. Simultaneously enhanced strength and plasticity of Ag_2Se-based thermoelectric materials endowed by nano-twinned CuAgSe secondary phase[J]. Acta Materialia, 2021, 220: 117335.

[14] JOOD P, CHETTY R, OHTA M. Structural stability enables high thermoelectric performance in room temperature Ag_2Se[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(26): 13024-13037.

[15] YANG D W, SU X L, MENG F C, et al. Facile room temperature solventless synthesis of high thermoelectric performance Ag_2Se via a dissociative adsorption reaction [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(44): 23243-23251.

[16] ZHAI R S, WU Y H, ZHU T J, et al. Thermoelectric performance of p-type zone-melted Se-doped $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ alloys[J]. Rare Metals, 2018, 37: 308-315.

[17] LIU J Y, CHEN L, WU L M. Ag_9GaSe_6: High-pressure-induced Ag migration causes thermoelectric performance irreproducibility and elimination of such instability [J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 2966.

[18] FANG C M, DE GROOT R A, WIEGERS G A. Ab initio band structure calculations of the low-temperature phases of Ag_2Se, Ag_2Te and Ag_3AuSe_2 [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2002, 63(3): 457-464.

[19] 潘瑜. 碲化铋基热电材料的热电输运特性和性能优化研究[D]. 北京：清华大学，2018.
PAN Y. Optimization of thermoelectric transport properties and performance of bismuth telluride based thermoelectric materials [D]. Beijing: Tsinghua University, 2018.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net