

$\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物结构和热电性能

訾鹏 白辉 汪聪 武煜天 任培安 陶奇睿 吴劲松 苏贤礼 唐新峰

Structure and thermoelectric performance of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ compounds

Zi Peng Bai Hui Wang Cong Wu Yu-Tian Ren Pei-An Tao Qi-Rui Wu Jin-Song Su Xian-Li
Tang Xin-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 117101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220179

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220179>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用晶体结构工程提升GeSe化合物热电性能的研究

Improving thermoelectric performance of GeSe compound by crystal structure engineering

物理学报. 2022, 71(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211843>

In_{1+x}Te 化合物的结构及热电性能研究

Structure and thermoelectric properties of In_{1+x}Te compounds

物理学报. 2021, 70(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210041>

高压烧结制备Tb掺杂n型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

Se替代Te对BiCuTeO电热输运性能的影响

Effects of Se substitution for Te on electrical and thermal transport properties of BiCuTeO

物理学报. 2019, 68(7): 077201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181850>

铜掺杂 Cu_2SnSe_4 的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped Cu_2SnSe_4 compounds

物理学报. 2020, 69(24): 247102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861>

通过插层Cu实现 SnSe_2 的高效热电性能

Realizing high thermoelectric performance in SnSe_2 via intercalating Cu

物理学报. 2021, 70(20): 208401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211444>

$\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物结构和热电性能*

訾鹏¹⁾ 白辉¹⁾²⁾ 汪聪¹⁾ 武煜天¹⁾ 任培安¹⁾陶奇睿¹⁾ 吴劲松¹⁾²⁾ 苏贤礼^{1)†} 唐新峰^{1)‡}

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) (武汉理工大学纳微结构研究中心, 武汉 430070)

(2022 年 1 月 25 日收到; 2022 年 2 月 6 日收到修改稿)

本文使用静态扩散法结合常规 X 射线粉末衍射和电子探针技术, 在 Ag-In-Se 体系中发现了 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 新化合物. 其结构属于三方晶系, 空间群为 $P3m1$, 是二维层状结构, 单层晶胞由 9 个原子量子层按照 Se1-In1-Se2-In2-Se3-Ag/In3-Se4-In4-Se5 顺序排布构成, 层间由弱范德瓦耳斯力结合. 烧结的块体样品表现出强烈的取向性, 在平行压力方向上具有极低的晶格热导率 (在 873 K 为 $0.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). 这种本征低的晶格热导率主要源于材料的低声速和低频光学支声子与声学支声子强耦合作用. $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 样品表现为 n 型传导, 室温下电导率约为 $4 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, Seebeck 系数约为 $-80 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 样品在宽温度范围内均表现出较好的电传输性能, 在 450—800 K 范围内的功率因子为 $5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 左右. 由于在平行压力方向上低的晶格热导率, 最终 $\text{Ag}_{0.407}\text{In}_{3.198}\text{Se}_5$ 样品在 873 K 达到最大热电优值 ZT 为 1.01, 在 300—850 K 的平均 ZT 为 0.45. 该化合物的发现, 扩充了铜属硫基化合物体系的 n 型材料, 为铜属硫基化合物体系的应用奠定了重要基础.

关键词: Ag-In-Se 基化合物, 二维层状结构, 超低晶格热导率, 热电性能**PACS:** 71.20.Nr, 72.20.Pa**DOI:** 10.7498/aps.71.20220179

1 引言

热电转换技术是一种利用材料的 Seebeck 效应和 Peltier 效应实现热能与电能直接相互转换的清洁能源技术. 其转化效率可以通过材料的无量纲热电优值 $ZT = S^2\sigma/(\kappa_L + \kappa_e)T$ 来衡量, 其中 S 为材料的 Seebeck 系数, σ 为电导率, T 为绝对温度, κ_L 为晶格热导率, κ_e 为电子热导率. 因此性能优异的热电材料需要同时具有高的功率因子 ($\text{PF} = S^2\sigma$) 和低的热导率 $(\kappa_L + \kappa_e)$ ^[1–4]. 然而由于材料的电导率 σ 、Seebeck 系数 S 和电子热导率 κ_e 与载流子浓度 n 密切相关且相互耦合, 这给提升材料的热

电性能带来了巨大挑战. 但是材料的晶格热导率 κ_L 是唯一相对独立的物理参数, 为提升材料热电性能提供了一个重要途径. 近年来, 大量研究者通过形成固溶体、缺陷结构调控、形成纳米第二相复合结构和晶粒细化等方法来增强声子散射, 显著地降低了材料的晶格热导率, 获得甚至低于材料的非晶极限的热导率, 大幅提升了材料的热电性能, 获得了一系列高性能热电材料如 Bi_2Te_3 ^[5–7], SnSe ^[8], Cu_2Se ^[9–11], GeTe ^[12–14] 和 PbTe ^[15,16] 等. 尽管上述方法显著降低了材料的晶格热导率, 但是不可避免地也会散射载流子, 影响材料的电传输性能. 因此寻找具有本征低晶格热导率的新型热电材料是热电材料研究的重要方向.

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFB0703600) 和国家自然科学基金 (批准号: 52122108, 51972256) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: suxianli@whut.edu.cn‡ 通信作者. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

材料的晶格热导率与材料的晶体结构和化学键密切相关,一般复杂的晶体结构和弱的化学键会导致格点原子强的非谐性振动,因此这类材料具有本征低的晶格热导率^[17–24].弱化学键产生的低频光学支声子与声学支声子的强烈耦合,在声子谱上产生“避免交叉”现象,使材料具有低的声学支声子截止频率和低的声速.大量研究表明在铜属类金刚石结构化合物中,Ag基硫属化合物具有低的声学支声子截止频率和低的声速,这使得材料具有低的晶格热导率和优异的热电性能^[25–31].如AgInTe₂化合物在800 K时晶格热导率低至0.26 W·m⁻¹·K⁻¹,通过与CuInTe₂固溶,在850 K获得最大 ZT 达到1.5^[32,33].AgInSe₂化合物在800 K时晶格热导率低至0.4 W·m⁻¹·K⁻¹,这种异常低的晶格热导率主要源于Ag原子与阴离子框架之间弱的键合^[34],此外,通过Ag自掺杂调节载流子浓度,AgInSe₂基化合物在900 K获得最大 ZT 达到1.1^[35].因此具有类金刚石结构的Ag-In-Se基硫属化合物是一种潜在高性能热电材料,也是新型热电材料探索的重点.为了加快新材料的探索 and 开发,国际上提出了“材料基因组计划”,是目前先进材料开发的最新模式,包括高通量计算、高通量实验和材料数据库^[36].高通量实验按照合成样品的不同,可分为组分分立(组合芯片技术)和组分连续(扩散偶方法).其中组分连续方法对于表征技术具有较高的要求,有研究者利用背散射图片的自动直方图分析技术发现了有热电潜力的新化合物Cu₇Sn₃S₁₀^[37].

本研究主要使用静态扩散法合成了沿Ag₂Se-In₂Se₃组分分立的样品,结合常规的XRD和背散射分析,在Ag-In-Se体系中发现了新化合物Ag_{*y*}In_{3.33–*y*/3}Se₅.Ag_{*y*}In_{3.33–*y*/3}Se₅晶体结构属于三方晶系, $P3m1$ 空间群,为二维层状结构,层间由弱的范德瓦耳斯力结合.由于晶格振动强的非谐性,材料具有本征低的晶格热导率.烧结的块体样品表现出强烈的取向性,在平行压力方向上具有极低的晶格热导率.在平行压力方向上,Ag_{0.392}In_{3.203}Se₅化合物在300 K时晶格热导率为0.68 W·m⁻¹·K⁻¹,随着温度的升高逐渐降低,在873 K时低至0.15 W·m⁻¹·K⁻¹.这种异常低的晶格热导率主要来自材料的低声速和低频光学支声子与声学支声子强耦合作用,这种强的耦合作用在低温热容测试结果中得到了进一步的证实,在Ag_{0.392}In_{3.203}Se₅化合物中可以观测到玻色峰存在,样品具有低的德拜

温度,为164 K.电热输运测试表明,Ag_{*y*}In_{3.33–*y*/3}Se₅化合物表现为n型传导,在平行压力方向上,室温时电导率约为 4×10^4 S·m⁻¹,Seebeck系数约为–80 μV·K⁻¹,载流子浓度约为 1.8×10^{19} cm⁻³,迁移率约为140 cm²·V⁻¹·s⁻¹.结合低的晶格热导率,最终在平行压力方向上Ag_{0.407}In_{3.198}Se₅样品在873 K达到最大 ZT 为1.01,在300–850 K的平均 ZT 为0.45.

2 实验方法

2.1 材料的制备

本实验采用熔融、淬火、退火结合等离子体活化烧结工艺,制备了致密块体材料.将银片(3N)、铜粒(4N)、硒粒(5N)按照化学计量比称量并真空封装在石英玻璃管中,将密封好的石英玻璃管放入马弗炉中,在12 h升温到1100 °C,并保温24 h,然后在饱和食盐水中淬火,再将样品置于650 °C退火3 d.然后将得到的锭体破碎、研磨成精细粉末,再通过放电等离子体活化烧结设备在600 °C,45 MPa下烧制成为致密的块体.将所得块体样品切割成规定形状和尺寸,用于后续的结构表征和性能测试.

2.2 材料的物相组成及微结构表征

本研究采用粉末X射线衍射(XRD, PANalytical-Empyrean, Cu Kα)、配有能谱仪模块(EDS, INCA X-Act)的电子探针微区分析仪(EPMA, JXA-8230)和差示扫描量热分析仪(DSC-Q20)对材料的物相组成进行测试和表征;采用日本Hitachi公司生产的型号为SU-8020的场发射扫描电镜(FESEM)来观测SPS烧结后样品自由断裂面的微观形貌;使用双球差校正透射电子显微镜(TEM) (Titan Themis G2 60-300, FEI)对微观结构进行了全面表征,以获得样品的微观结构;用于TEM测量的薄区样品通过液氮保护下的离子减薄(PIPS 695, Gatan)或聚焦离子束(FIB) (Helios Nanolab G3UC, FEI)切片制备.

2.3 物理性能测试

样品的Seebeck系数和电导率由热电性能测试设备(Cryoall, CTA-3)在He气氛下测量;样品的热导率通过公式 $\kappa = C_p D \rho$ 计算得到,其中: C_p

为比热容, 由 Dulong-Petit 定律计算得到; D 为热扩散系数, 通过激光导热仪 (Netzsch, LFA 457) 测得; ρ 为样品的密度, 采用阿基米德排水法测得; 样品的室温霍尔系数 R_H 和低温热容通过物理性能测试系统 (Quantum Design, PPMS-9) 测得, 载流子浓度 n_H 和霍尔迁移率 μ_H 由公式 $n_H = -1/(eR_H)$ 和 $\mu_H = |R_H|\sigma$ 计算得到; 样品的声速由超声波信号设备 (Panametrics, 5072 PR) 测得.

3 结果与讨论

3.1 静态扩散法合成了沿 $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 组分分立样品的相组成

为了高效的探索 Ag-In-Se 三元体系中可能的三元化合物, 我们主要聚焦在 $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ 的组成线上, 采用熔融退火结合等离子放电烧结技术制备了一系列样品. 通常情况下, Ag, In 和 Se 元素的价态分别为 +1, +3 和 -2, 基于以上价态, 在二元相图中两种极限二元化合物为 Ag_2Se 和 In_2Se_3 . 此外, 目前已知的 Ag-In-Se 三元化合物基本落在这条线上, 如 AgInSe_2 ($x = 50$) 和 AgIn_5Se_8 ($x = 16.6$), 如图 1 所示.

为了探明沿着 $\text{Ag}_2\text{Se-In}_2\text{Se}_3$ 这条线上的化合物, 合成了一系列 $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 0-20$) 样品, 图 2(a) 为 $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 0-20$) 样品的粉末 X 射线衍射图谱. $x = 0, 16.6$ 的样品对应为 In_2Se_3 和 AgIn_5Se_8 , 所合成样品的 XRD 图谱与 In_2Se_3 和 AgIn_5Se_8 的 XRD 标准图谱一致, 分别为单相的 In_2Se_3 和 AgIn_5Se_8 化合物. 此外, 仔细观察材料的 XRD 图谱可以看出, 对于 $x = 0-10$ 样品, 随着 x 的增加, In_2Se_3 的 (006), (104) 和 (110)

等晶面衍射峰逐渐减弱, 组成 $x = 10$ 时, In_2Se_3 的 (006) 晶面衍射峰完全消失. 对于 x 为 11.6—16.6 的样品, 随着 x 的增加, AgIn_5Se_8 的 (112), (220), (204) 和 (312) 等晶面的衍射峰增强. 在 $x = 3.3-14.0$ 的样品中, 在 2θ 角为 $5^\circ, 10^\circ$ 和 21° 等角度的衍射峰随着 x 的增加峰强逐渐增强然后减弱. 这些衍射峰强度在 $x = 10.5-10.9$ 中达到峰值并单独存在, 这与组成线上已知的化合物的衍射峰存在明显区别. 表明在 $x = 10.5-10.9$ 附近可能存在一个新的物相.

为了进一步确定其相组成, 对样品进行了电子探针微区分析 (EPMA), 如图 2(b) 所示为 $x = 0, 3.3, 5.3, 10.9, 13.6$ 和 16.6 的样品抛光面背散射电子图像, 图 2(c) 为 $x = 0, 3.3, 5.3, 8.3, 10.9, 13.6$ 和 16.6 的样品不同衬度区域能谱测试结果. 当 $x = 0$ 时, 样品的背散射电子像中未观测到明显的衬度差异, 为单相的 In_2Se_3 ; 但对于 $x = 3.3, 5.3$ 样品的背散射电子像, 可以观测到明显的衬度差异, 较亮衬度区域为 In_2Se_3 , 较暗衬度区域为 Ag-In-Se 化合物, 其中 Ag-In-Se 化合物的 Ag/In 比分别为 8.68 和 9.19, $x = 3.3, 5.3$ 样品为两相混合物; 随着 x 增加至 10.9 时, 样品的背散射电子像中未观测到明显的衬度差异, 样品已转变为 Ag-In-Se 化合物的单相, 其中 Ag/In 比为 11.6, 与名义组成 $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 10.9$) 接近; 随着 x 的进一步增大, $x = 13.3$ 样品的背散射电子像中可以观测到明显的衬度差异, 较亮衬度区域为 AgIn_5Se_8 , 较暗的衬度区域物相的 Ag/In 比为 12.05, $x = 13.3$ 样品为两相混合物. 当 $x = 16.6$ 时, 样品的背散射电子像中未观测到明显的衬度差异, 为单相 AgIn_5Se_8 . EPMA 结果显示在 $x = 10.9$ 存在组成与标称组成较一致的新化合物.

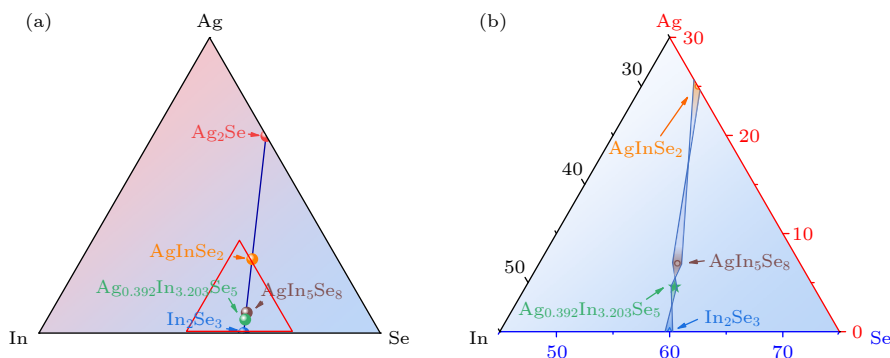


图 1 (a) 三元 Ag-In-Se 系统示意图; (b) 图 (a) 中红色区域的放大图

Fig. 1. (a) Schematic ternary phase diagram of Ag-In-Se; (b) enlarged view of the red area in Fig. 1 (a).

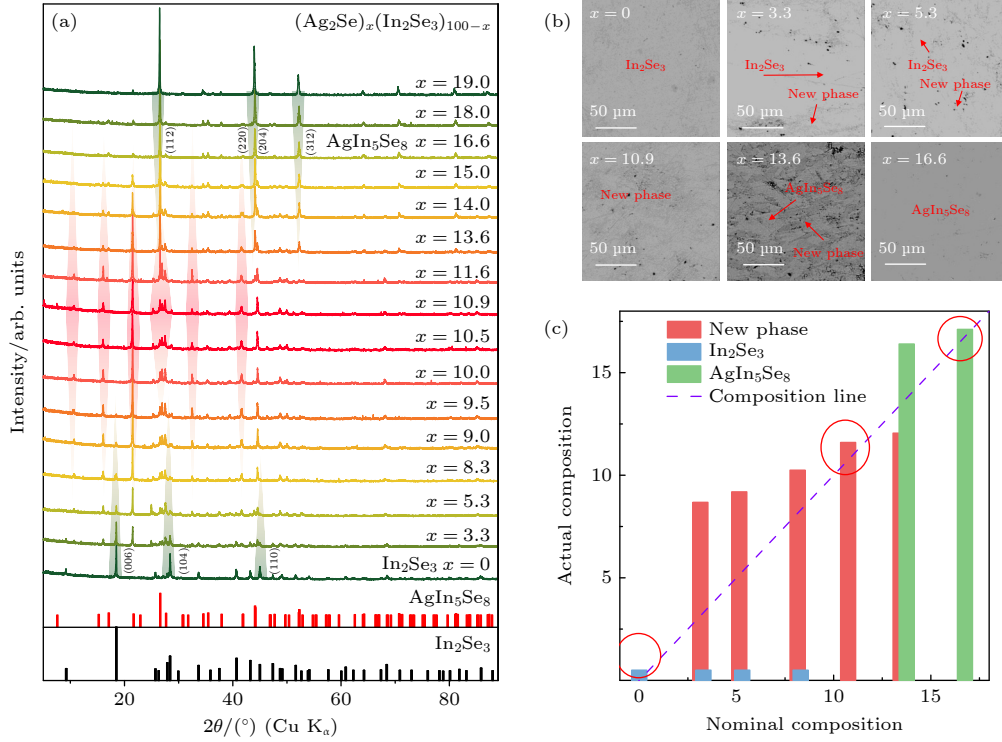


图 2 (a) $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 0-20$) 的粉末 XRD 图谱; (b) $x = 0, 3.3, 5.3, 10.9, 13.6$ 和 16 的背散射电子 (BSE) 图片; (c) 所合成 $x = 0, 3.3, 5.3, 8.3, 10.9, 13.6$ 和 16 的样品不同衬度区域电子能谱组成 Ag/In 比, 紫色虚线为合成样品名义组成线, 红色圆圈标出的为单相组成

Fig. 2. (a) Powder XRD pattern of $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 0-20$); (b) backscattering electron (BSE) image of the samples with $x = 0, 3.3, 5.3, 10.9, 13.6$ and 16 ; (c) the ratio of Ag/In in $x = 0, 3.3, 5.3, 8.3, 10.9, 13.6$ and 16 , the purple dotted line is the nominal composition line, and the red circle is marked as single-phase composition.

3.2 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物的晶体结构和微观结构

为了分析新化合物的晶体结构, 采集了 $x = 10.9$ 的样品慢扫 XRD 图谱, 通过 FullProf 软件对样品的 XRD 进行晶体结构的精修. 如图 3 所示红

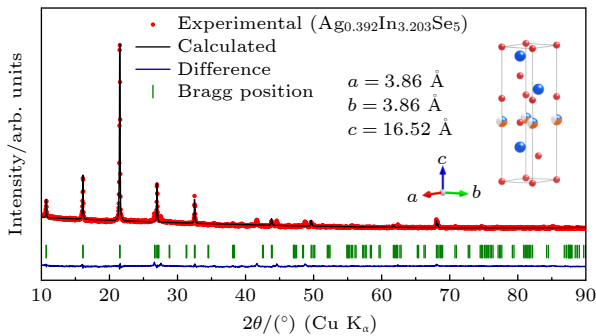


图 3 $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 10.9$) 样品的慢扫 XRD (红色) ($10^\circ-90^\circ$), 精修得到的衍射峰 (黑色), Bragg 峰位 (绿色), 衍射峰的差异 (蓝色), $R_p = 6.84\%$, $R_{wp} = 9.31\%$.

Fig. 3. Rietveld refinement of $(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$ ($x = 10.9$), experimental (red point), calculated (black), Bragg position (green), difference (blue) $R_p = 6.84\%$, $R_{wp} = 9.31\%$.

色点为样品实测 XRD 数据, 黑色线条为对应晶体结构理论计算的 XRD 谱线, 蓝色线条为实测 XRD 谱与理论计算 XRD 图谱的差值, 计算得到的衍射峰与实验所得的衍射峰匹配良好.

新化合物的晶体结构如图 4 所示, 属于三方晶系, 空间群为 $P3m1$, 为二维层状结构, 单层晶胞由 9 原子量子层构成, 依次为 $\text{Se1}(1a)-\text{In1}(1a)-\text{Se2}(1c)-\text{In2}(1b)-\text{Se3}(1a)-\text{Ag/In3/V}(1a)-\text{Se4}(1c)-\text{In4}(1c)-\text{Se5}(1b)$, 晶胞层间空隙较大, 作用力较弱, 可能为范德瓦耳斯力. 其中 Se 原子按照 $ababc$ 最密堆积排列, In 原子和 Ag 原子位于 Se 原子构成的多面体空隙中, 多面体及其连接方式如图 4(d), (e) 所示. 单层晶胞具有 4 个不同的多面体, 从上至下依次为 In1-Se 四面体、In2-Se 八面体、Ag/In3-Se 四面体和 In4-Se 四面体. 在垂直于层面方向上, 所有多面体间共顶点连接. 在平行层面方向上, 八面体间共棱连接, 四面体间共顶点连接. 在单个晶胞中, 5 个 Se 格点 ($1a, 1b, 1a, 1c, 1b$) 和 3 个 In 格点 ($1a, 1b, 1a$) 被完全占据, Ag/In3 格点 ($1a$)

的位置是 Ag, In 和空位混合占据. 按照晶体结构, 该化合物表示为 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$. 由此, 组成为 $x = 10.9$ ($(\text{Ag}_2\text{Se})_x(\text{In}_2\text{Se}_3)_{100-x}$) 的化学式表达为 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$.

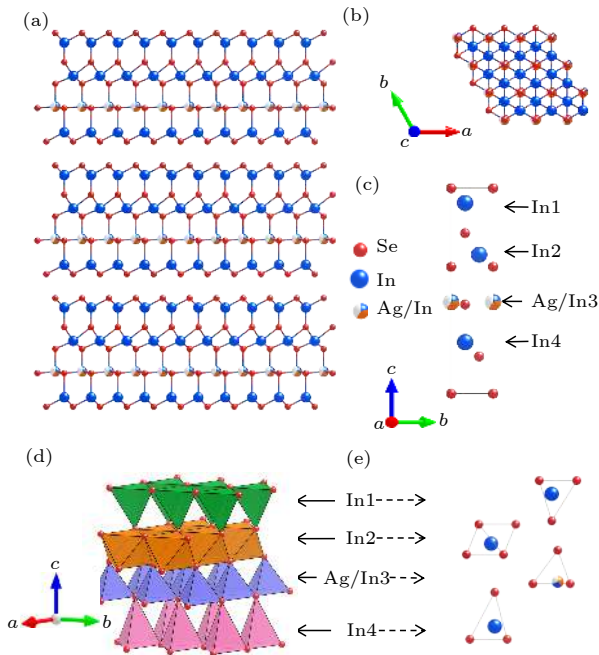


图4 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 的晶体结构图 (a) a 轴投影; (b) c 轴投影; (c) 单个晶胞的 a 轴投影; (d) 多面体的堆叠; (e) 以阳离子为中心的多面体

Fig. 4. Crystal structure diagram of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$: (a) a -axis projection; (b) c -axis projection; (c) a -axis projection of a single cell; (d) stacking of polyhedron; (e) cation centered polyhedron.

图5为 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 烧结块体样品自由断裂面的场发射扫描电子图像, 样品中可以观测到大量层片状结构, 表现出穿晶断裂, 未观测到明显的晶界, 晶粒尺寸为 $30\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$. 这种微结构可能与材料层间弱的范德瓦耳斯力作用有关, 表现为沿着层间易解理.

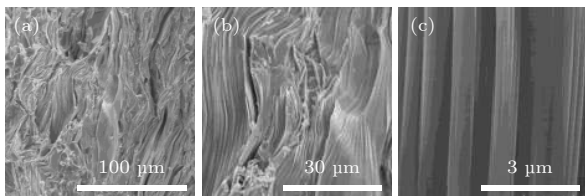


图5 (a)–(c) $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 烧结块体自由断裂面的不同放大倍数的场发射扫描电镜照片

Fig. 5. (a)–(c) Field emission scanning electron microscope images of freshly fractured surface for $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ bulk sample with different magnifications.

为了进一步研究 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 的晶体结构, 对样品进行扫描透射电子显微镜分析. 图6(a)为低倍高角环形暗场像, 未观测到任何衬度差异, 图6(b)、图6(c)和图6(d)为样品组成各元素的元素面分布图, 显示所有元素 (Ag, In 和 Se) 分布均匀.

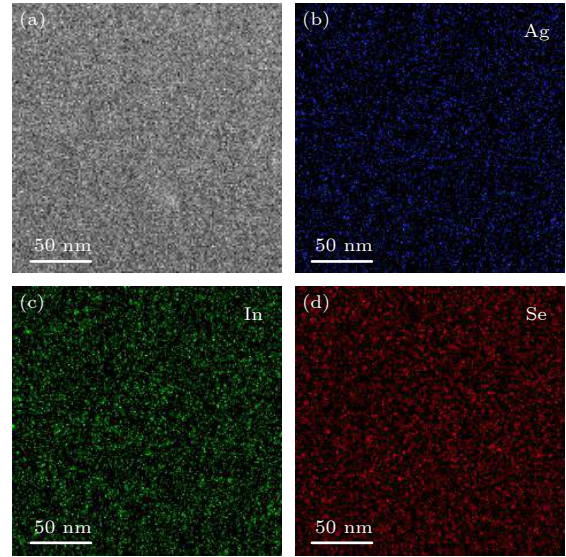


图6 (a) $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 样品的低倍高角度环形暗场像 (HAADF-STEM); (b)–(d) 图 (a) 中 Ag-In-Se 元素的能谱面扫描图 (EDS-Map)

Fig. 6. (a) HAADF-STEM (high-angle annular dark-field STEM) image of $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$; (b)–(d) EDS elemental mapping of Ag, In, and Se of Fig. 6 (a).

图7(a)和图7(c)为不同晶向的高倍高角度环形暗场像 (HAADF-STEM), 可以观察到清晰的晶格条纹, 图7(b)和图7(d)为对应区域的电子衍射图像. 为了进一步佐证 XRD 精修结果的正确性, 将精修得到晶体结构的模拟衍射图样与实验得到沿不同方向的衍射图像进行对比. 图7(b)和图7(d)分别与 $[001]$ 晶向和 $[010]$ 晶向的衍射斑点精确匹配, 在图中标出了各晶面的衍射斑点. 另外, 在图7(c)中可以观测到二维晶格层间绕 $\langle 001 \rangle$ 轴旋转 60° 的孪晶结构. 图7(e)为图7(c)的放大染色图, 可以观察到较大的层间间隙. 图7(f)为图7(e)的进一步放大的图像, 晶体结构 a 轴的投影直接与其完全匹配. 结合衍射斑点的模拟和高分辨图像的对比, 进一步证明了新物相 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 的晶体结构. 总之, $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物具有复杂的晶体结构和大的晶胞、层间弱的范德瓦耳斯间隙和无序的面缺陷等, 这些结构特征可能使材料表现出异常低的晶格热导率.

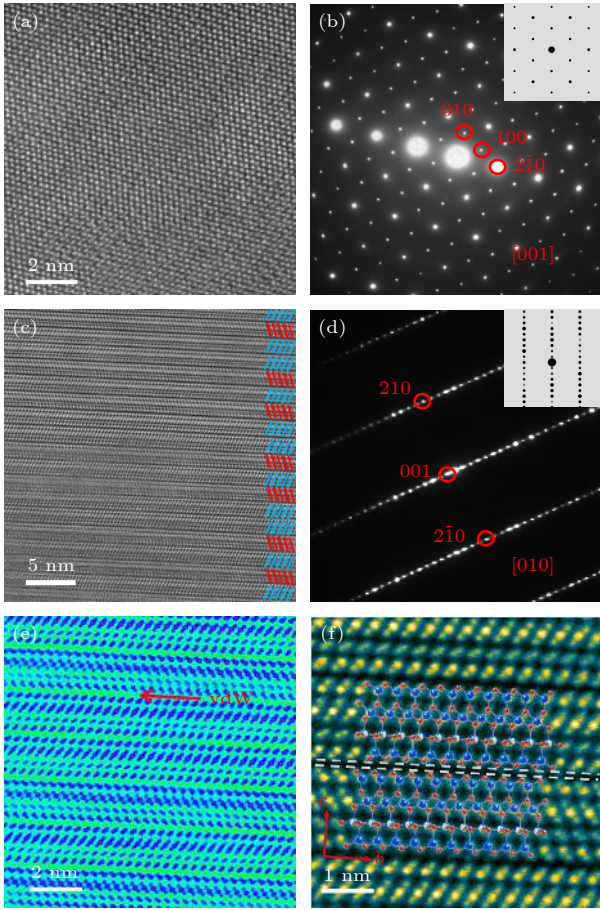


图 7 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 样品的微观图像 (a) [001] 晶向的高倍高角度环形暗场像 (HAADF-STEM); (b) 图 (a) 区域的选取电子衍射 (SAED) 和模拟的选取电子衍射 (SAED); (c) [010] 晶向的高倍高角度环形暗场像 (HAADF-STEM); (d) 图 (c) 区域的选取电子衍射 (SAED) 和模拟的选取电子衍射 (SAED); (e), (f) 图 (c) 的染色放大图

Fig. 7. Microstructure of $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$: (a) High-magnification HAADF-STEM image along the [001]; (b) SAED pattern and calculation of (a); (c) high-magnification HAADF-STEM image along the [010]; (d) SAED pattern and calculation of (c); (e), (f) enlarged image of Fig. 7 (c).

3.3 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物的电热输运性能

如前所述, 我们发现了 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 新化合物, 为了揭示 Ag/In 计量比对材料的组成、结构及热电性能的影响规律, 在相组成 $y = 0.392$ 附近, 合成了一系列不同 Ag/In 比的 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 样品, 样品的 XRD 与 EPMA 测试结果表明, 在此区间的样品的相组成一致, 均为单相的 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物, 见附录 A 中图 A1 和图 A2.

由于 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物具有层状晶体结构, 烧结样品沿着不同方向可能表现出明显的取向性和各向异性, 因此沿着 2 个不同方向测试了材料

的电热输运性能, 即垂直烧结压力方向和平行烧结压力方向. 在没有具体说明的情况下所测试性能均为沿着平行烧结压力方向测试.

图 8(a) 为 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 样品电导率随温度变化关系曲线, 所有样品的电导率随温度的升高而下降, 表现为简并半导体输运特性. 样品垂直于烧结压力方向的电导率明显高于平行烧结压力方向. 如室温下 $y = 0.382$ 的样品沿垂直烧结压力方向上电导率约为 $5.1 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, 而平行方向的电导率为 $4 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. 随着温度的升高, 两个不同方向电导率的差别减小, 在 873 K 时基本趋于一致, 约为 $1.8 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$. 图 8(b) 为 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 样品的 Seebeck 系数随温度变化关系曲线, 所有样品的 Seebeck 系数为负值, 表现为 n 型传导特性. 所有样品的 Seebeck 系数绝对值随温度的升高而升高, 室温下样品的 Seebeck 系数约为 $-80 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 800 K 时, 样品的 Seebeck 系数达到峰值为 $-170 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 随着温度的进一步升高, 样品的 Seebeck 系数减小, 在 873 K 样品的 Seebeck 系数下降到 $-160 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 样品的 Seebeck 系数沿着不同方向并未如同电导率表现出明显的各向异性, 两个方向的 Seebeck 系数基本一样. 结合电导率和 Seebeck 系数可以计算出样品的功率因子, 如图 8(c) 为 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 样品的功率因子随温度变化曲线, 样品在较宽的温度范围内均表现出较好的电传输性能, 在 450—800 K 范围内的功率因子均在 $5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 左右. 特别是在低温段, 由于样品垂直烧结压力方向具有高的电导率, 因此样品在垂直烧结压力方向的功率因子要明显优于平行烧结压力方向. 如 $y = 0.382$ 样品在室温时垂直烧结压力方向功率因子为 $3.8 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 而平行烧结压力方向功率因子为 $2.6 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$.

为了进一步揭示样品的电输运特性, 对样品进行了室温霍尔的测试, 结果如表 1 所示. 微调 Ag/In 的相对化学计量比并未改变材料的载流子浓度, 所有样品的载流子浓度均约为 $1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 基于测试的室温霍尔系数和电导率, 计算了样品的载流子迁移率, 室温下样品沿平行烧结压力方向的载流子迁移率约为 $140 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 图 8(d) 为样品室温 Seebeck 系数与载流子浓度的关系曲线, 即 Pisarenko 曲线, 在单抛线型能带结构和声学支声子散射占主导的假设下, 样品的 Seebeck 系数可以表示为

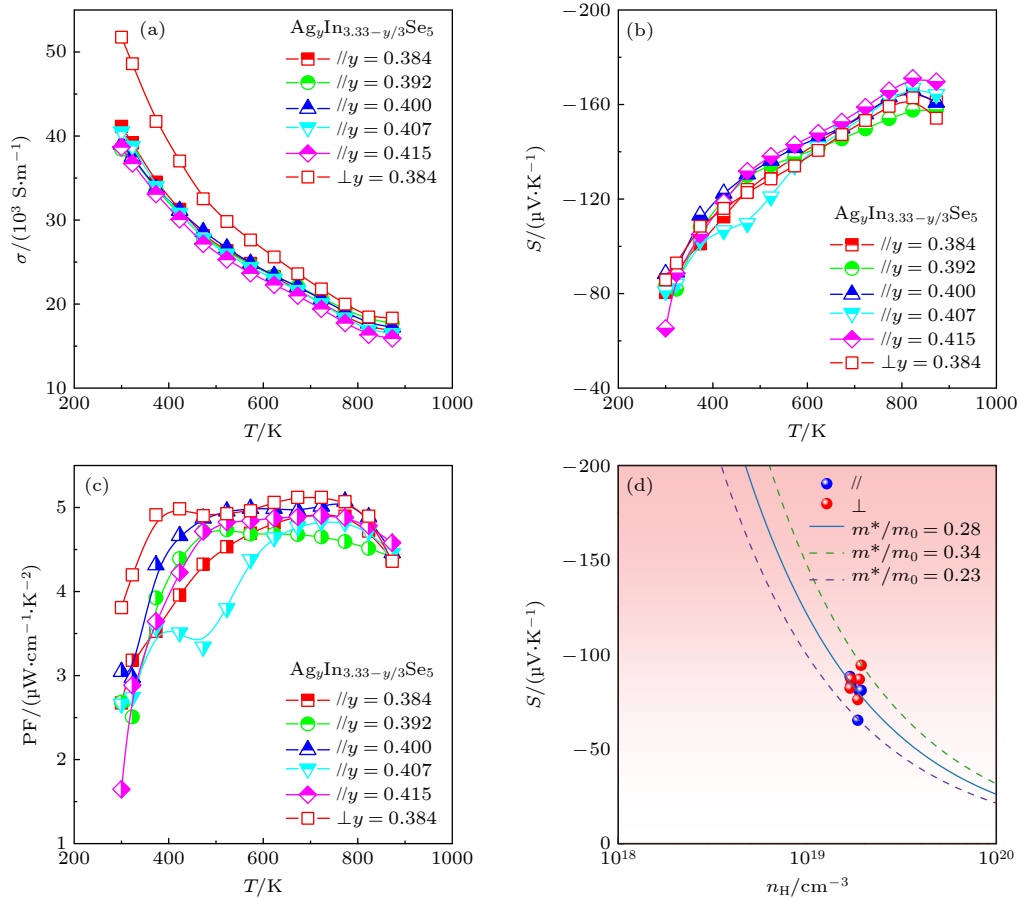


图 8 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y}/_3\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 电输运性能 (a) 电导率; (b) 赛贝克系数; (c) 功率因子; (d) 单抛带模型计算载流子有效质量

Fig. 8. Temperature dependences of (a) the electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor for the $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y}/_3\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) samples; (d) Seebeck coefficients as a function of the charge carrier concentration at 300 K, where the dashed lines are Pisarenko plots based on the SPB model.

表 1 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y}/_3\text{Se}_5$ 样品的室温载流子浓度和迁移率

Table 1. The carrier concentration and Hall mobility of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y}/_3\text{Se}_5$ at room temperature.

Sample	$y = 0.384$	$y = 0.392$	$y = 0.400$	$y = 0.407$	$y = 0.415$
$\mu_{\text{H}} / (\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$	136.42	141.21	144.80	131.40	130.69
$n_{\text{H}} / (10^{19} \text{ cm}^{-3})$	1.88	1.70	1.68	1.93	1.85

$$S = \frac{8\pi^2 k_{\text{B}}^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (1)$$

式中, k_{B} 为玻尔兹曼常数, n 为载流子浓度, m^* 为载流子有效质量, h 为普朗克常数. 可以看出材料的 Seebeck 系数与载流子浓度呈反比, 图中不同颜色的线条为在不同有效质量下拟合得到的 Seebeck 系数, 样品的载流子有效质量在 $0.28m_0$ 左右, 其中 m_0 为元电荷的质量.

如图 9 所示为 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y}/_3\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 样品的热导率随温度变化曲线. 随着温度的升高, 声子与声子之间散射增强,

U 散射占主导, 样品的总热导率下降. 样品的热导率表现出明显的各向异性, 沿着垂直于烧结压力方向的热导率明显高于平行于烧结压力方向的热导率. 如在室温下 $y = 0.384$ 样品沿着平行烧结压力方向热导率为 $0.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在 873 K 时降至 $0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 而室温时垂直于烧结压力方向的热导率为 $0.95 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在 873 K 为 $0.55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 材料的热导率包括载流子热导率和晶格热导率两部分, 即

$$k = k_{\text{e}} + k_{\text{l}}. \quad (2)$$

材料的载流子热导率可以通过经典的 Wiedemann-

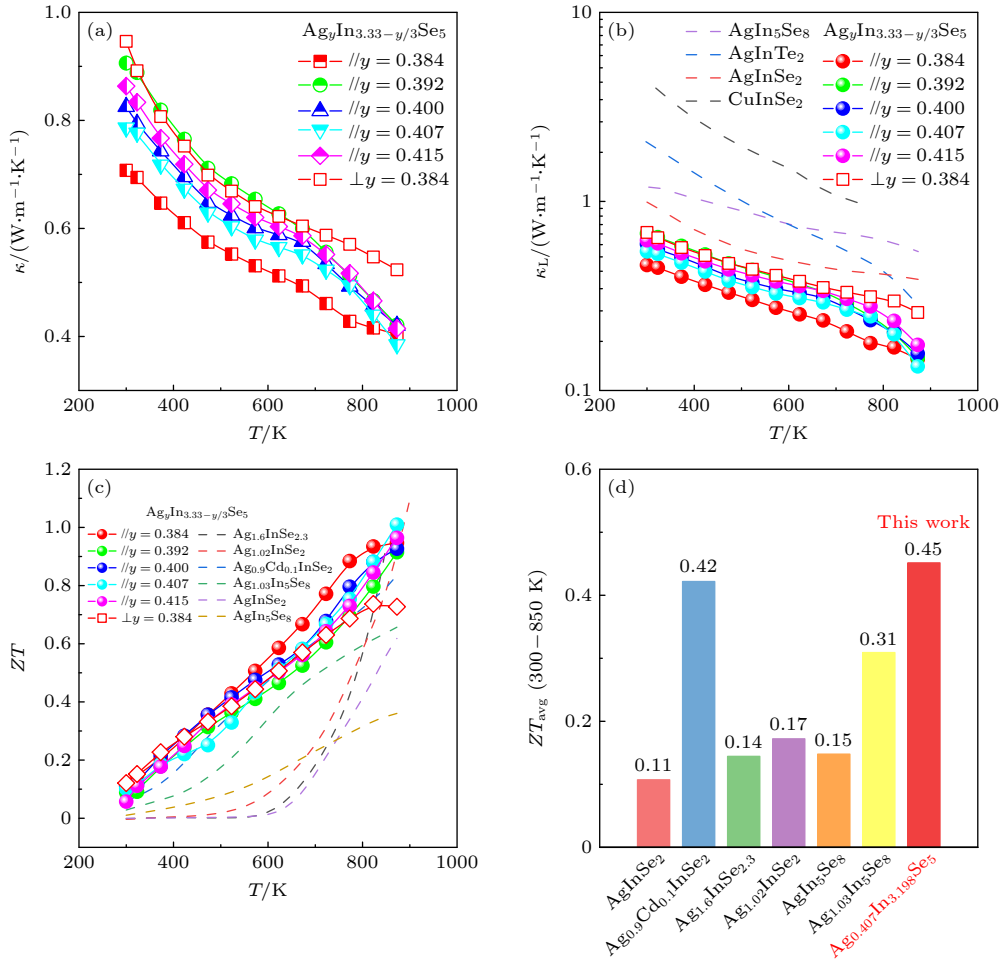


图 9 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 热输运性能和热电优值 (a) 热导率; (b) $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 与 AgInSe_2 ^[35], AgInTe_2 ^[38], AgIn_5Se_8 ^[30] 和 CuInSe_2 ^[39] 的晶格热导率; (c) $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$, AgInSe_2 ^[35], AgIn_5Se_8 ^[30], $\text{Ag}_{1.03}\text{In}_5\text{Se}_8$ ^[30], $\text{Ag}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{InSe}_8$ ^[35], $\text{Ag}_{1.02}\text{InSe}_2$ ^[35], $\text{Ag}_{1.6}\text{InSe}_{2.3}$ ^[40] 的 ZT 值, 300—873 K; (d) 300—850 K 的平均 ZT_{avg} 值

Fig. 9. (a) The temperature-dependent of the total thermal conductivity for $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$; (b) the lattice thermal conductivity for $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$, AgInSe_2 ^[35], AgInTe_2 ^[38], AgIn_5Se_8 ^[30] and CuInSe_2 ^[39]; (c) merit ZT for $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$, AgInSe_2 ^[35], AgIn_5Se_8 ^[30], $\text{Ag}_{1.03}\text{In}_5\text{Se}_8$ ^[30], $\text{Ag}_{0.9}\text{Cd}_{0.1}\text{InSe}_8$ ^[35], $\text{Ag}_{1.02}\text{InSe}_2$ ^[35], $\text{Ag}_{1.6}\text{InSe}_{2.3}$ ^[40], at 300–873 K; (d) the average ZT at 300–850 K.

Franz 定律计算得到, 即 $k_e = L\sigma T$, 其中 L 是洛伦兹常数, 由经验公式 $L = 1.5 + \exp[-|S|/116]$ (其中 L 的单位是 $10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$) 计算得到. 从总热导率中扣除载流子热导率 κ_e , 即可以得到材料的晶体热导率. 如图 9(b) 所示, $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 样品表现出极低的晶格热导率, 远低于其他一些具有类金刚石结构的黄铜矿化合物如 AgInSe_2 ^[35], AgInTe_2 ^[38], AgIn_5Se_8 ^[30] 和 CuInSe_2 ^[39] 等, 且在平行于烧结压力方向上样品的晶格热导率均低于垂直于烧结压力方向. 如沿着平行烧结压力方向, $y = 0.384$ 样品室温时的晶格热导率为 $0.46 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 873 K 时降至 $0.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 而垂直于烧结压力方向上, 样品的晶格热导率在 300 K 为 $0.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 873 K 为 $0.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

结合实测的电热输运性能, 我们计算了 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 样品的 ZT 和 300—850 K 的平均 ZT_{avg} , 如图 9(c), (d) 所示. 随着温度升高, $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 样品的 ZT 值显著增加, 由于样品沿着平行烧结压力方向上具有极低的热导率, 在高温下样品沿着平行烧结压力方向具有更优异的热电性能, $\text{Ag}_{0.407}\text{In}_{3.198}\text{Se}_5$ 样品在 873 K 时获得最大 ZT 值达到 1.01. 此外, 由于 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 样品在较宽的温度范围具有高的功率因子, $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 样品在 300—850 K 的表现出优异的平均 ZT_{avg} , 如 $\text{Ag}_{0.407}\text{In}_{3.198}\text{Se}_5$ 样品的平均 ZT_{avg} 值为 0.45, 相比于其他 Ag-In-Se 三元化合物表现出了巨大的应用潜力.

3.4 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物的热容与声速

以往的研究表明, Ag 与阴离子 (Se, Te) 框架之间的弱键合导致了 Ag 基化合物中低频光学支声子与声学支声子的耦合, 表现为低的声学支声子截止频率和低的声速, 使材料具有低的晶格热导率 [25,32,35]. 本文报道的 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物同样表现出了极低的晶格热导率, 为了进一步探究 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 中低晶格热导率的来源, 我们测试了 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 样品的低温热容和声速.

图 10(a) 所示为 2—40 K 温度区间内 C_p/T^3 与 T 的关系曲线图. C_p/T^3 随温度先升高后降低, 在 12 K 左右呈现明显的极大值峰. 这种峰被称为玻色峰, 并归因于额外的声子态密度贡献, 它与低频光学支声子振动模式有关, 被视为低频光学支声子和声学支声子之间强烈耦合的标志. 玻色峰现象已经在许多具有固有低热导率的材料中观察到, 如 AgGaTe_2 [25], MgAgSb [41], CuFeS_2 [42] 和 $\text{BaAg}_2\text{SnSe}_4$ [43]. 由于玻色峰的存在, 单独的德拜模型不能很好地拟合峰形, 所以这里使用德拜-爱因斯坦模型来分析低温热容数据 [32].

$$\frac{C_p}{T} = \gamma + bT^2 + \sum_{i=1}^n A_i (\theta_{Ei})^2 \cdot (T^2)^{-3/2} \cdot \frac{\theta_{Ei}/T}{(e^{\theta_{Ei}/T} - 1)^2}, \quad (3)$$

式中, 第 1 项表示电子对比热的贡献, 称为索末菲常数 γ ; 第 2 项表示德拜晶格贡献, 系数 b 可以表

示为 $b = C(12\pi^4 N_A k_B)/(5\theta_D^3)$, 其中 N_A 是阿伏伽德罗数, k_B 是玻尔兹曼常数, θ_D 是德拜温度, C 定义为 $C = 1 - \sum_i A_i/(3NR)$, 其中 N 和 R 分别是单位晶胞的原子数和气体常数; 第 3 项是局域爱因斯坦振动模的贡献, 代表低频光学支声子, 其中 n 是爱因斯坦振动模式的数量, A_i 是第 i 个爱因斯坦振动模式的振幅, θ_{Ei} 是相应的爱因斯坦温度.

如图 10(a) 和图 10(b) 所示, 简单的德拜模型或德拜模型与 1 个爱因斯坦模型的加和无法很好地拟合实验数据, 只有在德拜晶格的基础上引入两个爱因斯坦振子, 才能充分描述低温热容, 这证实了 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 化合物中存在两个低频光学支声子的贡献, 且与声学支声子强烈耦合, 这可能与晶体结构中的 Ag-Se 弱键有关. 表 2 列出了从 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{3.203}\text{Se}_5$ 化合物的低温热容中获得的拟合参数, 样品的德拜温度为 164 K, 较其他类金刚石结构化合物具有更低的德拜温度, 说明相较其他样品相比, 样品中具有更加软的化学键合.

为了进一步探究 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 中的弱的键合, 我们测试了样品的声速 v , 计算了样品的杨氏模量 E 和格林艾森常数 γ , 通常小的杨氏模量 E 和大的格林艾森常数 γ 分别对应弱的原子间键合和强的晶体非谐性. 参数如表 3 所示, 与 AgInSe_2 [44] 和 AgIn_5Se_8 [30] 对比, $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 具有更低的声子群速度以及更小的杨氏模量, 表明 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$

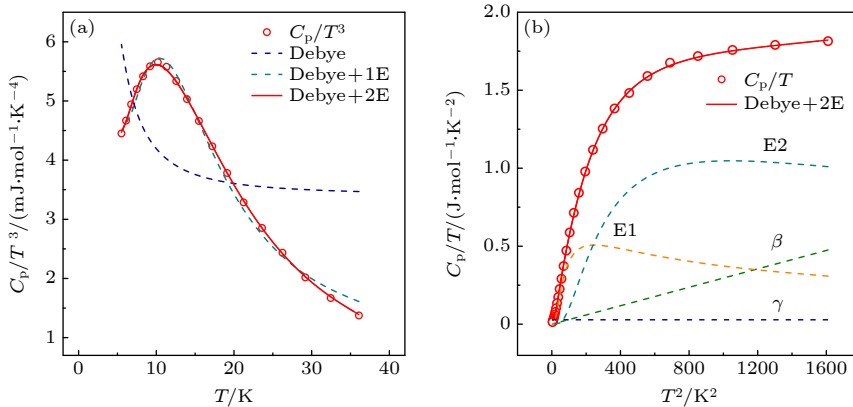


图 10 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$ 样品的低温热容 (a) C_p/T^3 - T ; (b) C_p/T - T^2

Fig. 10. (a) The relationship between C_p/T^3 and T , (b) C_p/T and T^2 of $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$.

表 2 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$ 样品使用德拜-爱因斯坦模型拟合低温热容的参数

Table 2. Parameters obtained by fitting the experimental low-temperature heat capacity data to the Debye-Einstein model of $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$.

Sample	$\gamma/(\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2})$	$b/(\text{mJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-4})$	A_1	θ_{E1}/K	A_2	θ_{E2}/K	θ_D/K
$y = 0.392$	0.02813	2.95×10^{-4}	13.43	40.18	57.01	82.63	164

中可能存在弱的 Ag-Se 键合. 如上文所述, 晶体结构的对称性较低, 并且阳离子处于不同的配位和多面体状态中, 这增强了晶体的非谐性, 这与较大的格林艾森常数相对应, 这种低的声速和大的格林艾森常数导致 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 具有本征低的晶格热导率.

表 3 $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$, AgInSe_2 ^[44] 和 AgIn_5Se_8 ^[30] 的室温杨氏模量 E 、格林艾森常数 γ 对比
Table 3. Comparisons of Elastic properties and Grüneisen parameters at room temperature between $\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$, AgInSe_2 ^[44], and AgIn_5Se_8 ^[30].

Parameter	$\text{Ag}_{0.392}\text{In}_{0.203}\text{Se}_5$	AgInSe_2	AgIn_5Se_8
$v_l/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	3058	3584	3778
$v_s/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	1527	1530	1803
$v_a/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	1713	1729	2028
E/GPa	35.0	52.5	50.6
γ	2.00	2.87	2.20

4 结 论

总之, 我们使用静态扩散法结合常规 X 射线粉末衍射和电子探针技术在 Ag-In-Se 体系中新化合物 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$, 具有本征低的晶格热导率和高热电性能. 其晶体结构属于三方晶系, 空间群为 $P3m1$, 为二维层状结构, 单层晶胞由 9 原子量子层构成, 层间为弱的范德瓦耳斯间隙, 是一类典型的二维材料. 烧结的块体样品具有明显的各向异性, 沿着平行和垂直烧结压力方向, $y = 0.384$ 样品的晶格热导率在 873 K 时分别为 $0.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 和 $0.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 在平行压力方向上, 室温时电导率约为 $4 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, Seebeck

系数约为 $-80 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 最大 Seebeck 系数在 800 K 为 $-170 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 在 450—800 K 范围内的功率因子为 $5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 左右. 最终在平行压力方向上 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.407$) 样品在 873 K 达到最大 ZT 为 1.01, 在 300—850 K 的平均 ZT 为 0.45. 我们通过测量低温热容和声速, 证明了 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物中具有声子共振散射和强的非谐性, 这可能是 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 本征低晶格热导率的起源. 具有本征低晶格热导率和高热电性能的 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 化合物的发现, 拓展了热电材料的新体系, 并为寻找低晶格热导率的材料提供了重要参考. 另外作为一种新的二维材料, 我们期待 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ 在其他领域能够获得更多的关注和应用.

附录 A

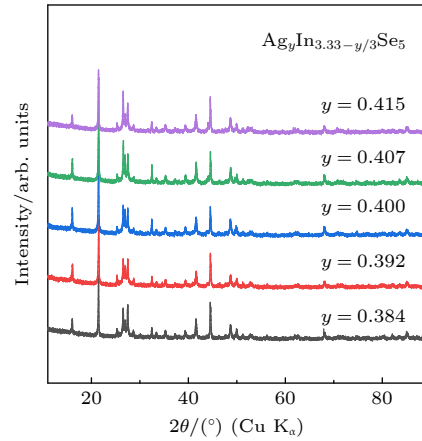


图 A1 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 的 XRD 图谱

Fig. A1. Powder XRD patterns of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$).

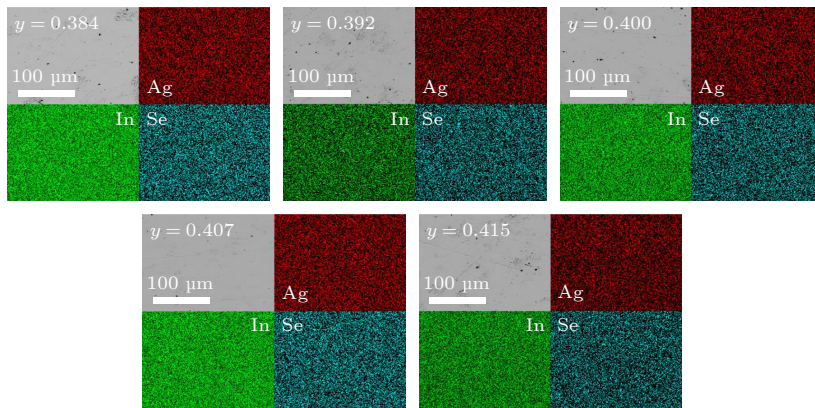


图 A2 $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$) 的背散射图片和元素面分布图

Fig. A2. Backscattering electron (BSE) image and elemental distribution map of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ ($y = 0.384, 0.392, 0.400, 0.407, 0.415$).

参考文献

- [1] Qin B, Wang D, Liu X, Qin Y, Dong J-F, Luo J, Li J-W, Liu W, Tan G, Tang X, Li J F, He J, Zhao L D 2021 *Science* **373** 556
- [2] Fan R J, Jiang X Y, Tao Q R, Mei Q C, Tang Y F, Chen Z Q, Su X L, Tang X F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 137102 (in Chinese) [范人杰, 江先燕, 陶奇睿, 梅期才, 唐颖菲, 陈志权, 苏贤礼, 唐新峰 2021 物理学报 **70** 137102]
- [3] Tao Y, Qi N, Wang B, Chen Z Q, Tang X F 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 197201 (in Chinese) [陶颖, 祁宁, 王波, 陈志权, 唐新峰 2018 物理学报 **67** 197201]
- [4] Su X, Wei P, Li H, Liu W, Yan Y, Li P, Su C, Xie C, Zhao W, Zhai P, Zhang Q, Tang X, Uher C 2017 *Adv. Mater.* **29** 23
- [5] Deng R, Su X, Hao S, Zheng Z, Zhang M, Xie H, Liu W, Yan Y, Wolverton C, Uher C, Kanatzidis M G, Tang X 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1520
- [6] Tao Q, Deng R, Li J, Yan Y, Su X, Poudou P F P, Tang X 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 26330
- [7] Tang X, Li Z, Liu W, Zhang Q, Uher C 2022 *Interdiscip. Mater.* **1** 88
- [8] Chen Z G, Shi X, Zhao L-D, Zou J 2018 *Prog. Mater. Sci.* **97** 283
- [9] Mangavati S, Pal A, Rao A, Jiang Z Z, Kuo Y K 2022 *J. Phys. Chem. Solids* **160** 110301
- [10] Zhao X, Ning S, Qi N, Li Y, Dong Y, Zhang H, Liu J, Ye B, Chen Z 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 58936
- [11] Zhang J, Zhu T, Zhang C, Yan Y, Tan G, Liu W, Su X, Tang X 2021 *J. Alloy. Compd.* **881** 160639
- [12] Zhang Q, Ti Z, Zhu Y, Zhang Y, Cao Y, Li S, Wang M, Li D, Zou B, Hou Y, Wang P, Tang G 2021 *ACS Nano* **15** 19345
- [13] Zhang R, Pei J, Shan Z, Zhou W, Wu Y, Han Z, Zhao Y H, Li J F, Ge Z H, Zhang B P 2022 *Chem. Eng. J.* **429** 132275
- [14] Yang X, Su X L, Yan Y G, Tang X F 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 75 (in Chinese) [杨杲, 苏贤礼, 鄢永高, 唐新峰 2021 无机材料学报 **36** 75]
- [15] Cao Y, Bai H, Li Z, Zhang Z, Tang Y, Su X, Wu J, Tang X 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 43134
- [16] Su X, Hao S, Bailey T P, Wang S, Hadar I, Tan G, Song T B, Zhang Q, Uher C, Wolverton C, Tang X, Kanatzidis M G 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1800659
- [17] Yang D W, Luo T T, Su X L, Wu J S, Tang X F 2021 *J. Inorg. Mater.* **36** 991 (in Chinese) [杨东旺, 罗婷婷, 苏贤礼, 吴劲松, 唐新峰 2021 无机材料学报 **36** 991]
- [18] Cai S, Hao S, Luo Y, Su X, Luo Z-Z, Hu X, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2020 *Chem. Mater.* **32** 3561
- [19] Ma N, Li F, Li J G, Liu X, Zhang D B, Li Y Y, Chen L, Wu L M 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 18490
- [20] Xia Y, Ozolins V, Wolverton C 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 085901
- [21] Chen X, Carrete J, Sullivan S, van Roekeghem A, Li Z, Li X, Zhou J, Mingo N, Shi L 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 185901
- [22] Zhang H, Liu H, Wei K, Kurakevych O O, Le Godec Y, Liu Z, Martin J, Guerrette M, Nolas G S, Strobel T A 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 146601
- [23] Ren W, Geng H, Zhang Z, Zhang L 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 245901
- [24] He J, Amsler M, Xia Y, Naghavi S S, Hegde V I, Hao S, Goedecker S, Ozolins V, Wolverton C 2016 *Phys. Rev. Lett.* **117** 046602
- [25] Cao Y, Su X, Meng F, Bailey T P, Zhao J, Xie H, He J, Uher C, Tang X 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2005861
- [26] Su X, Zhao N, Hao S, Stoumpos C C, Liu M, Chen H, Xie H, Zhang Q, Wolverton C, Tang X, Kanatzidis M G 2018 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1806534
- [27] Shen X, Wang G, Li S, Yang C C, Tan H, Zhang Y, Lu X, He J, Wang G, Zhou X 2019 *J. Alloy. Compd.* **805** 444
- [28] Shen X, Shaheen N, Zhang A, Yang D, Yao W, Wang G, Lu X, Zhou X 2017 *RSC Advances* **7** 12719
- [29] Panda R, Naik R, Mishra N C 2019 *J. Alloy. Compd.* **778** 819
- [30] Shen X, Zhang B, Chen Q, Tan H, Zhang X, Wang G, Lu X, Zhou X 2019 *Inorg. Chem. Front.* **6** 3545
- [31] Ying P Z, Zhou H, Gao Y L, Li Y Y, Li Y P, Lian X L, Cui J L 2012 *Key Eng. Mater.* **519** 188
- [32] Xie H, Hao S, Cai S, Bailey T P, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 3693
- [33] Xie H, Hao S, Bailey T P, Cai S, Zhang Y, Slade T J, Snyder G J, Dravid V P, Uher C, Wolverton C, Kanatzidis M G 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 5978
- [34] Zhu Y, Wei B, Liu J, Koocher N Z, Li Y, Hu L, He W, Deng G, Xu W, Wang X, Rondinelli J M, Zhao L-D, Snyder G J, Hong J 2021 *Mater. Today Phys.* **19** 100428
- [35] Qiu P, Qin Y, Zhang Q, Li R, Yang J, Song Q, Tang Y, Bai S, Shi X, Chen L 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700727
- [36] Luo J, He S Y, Li Z L, Li Y B, Wang F, Zhang J Y 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 247 (in Chinese) [骆军, 何世洋, 李志立, 李永博, 王凤, 张继业 2019 无机材料学报 **34** 247]
- [37] Deng T, Xing T, Brod M K, Sheng Y, Qiu P, Veremchuk I, Song Q, Wei T-R, Yang J, Snyder G J, Grin Y, Chen L, Shi X 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 3041
- [38] Aikebaier Y, Kurosaki K, Sugahara T, Ohishi Y, Muta H, Yamanaka S 2012 *M. S. E.: B* **177** 999
- [39] Yang N, Chen C, Pan L, Zhao Y, Wang Y 2020 *J. Alloy. Compd.* **847** 156410
- [40] Zhong Y, Luo Y, Li X, Cui J 2020 *Appl. Energy Mater.* **3** 12468
- [41] Ying P, Li X, Wang Y, Yang J, Fu C, Zhang W, Zhao X, Zhu T 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 188
- [42] Xie H, Su X, Zhang X, Hao S, Bailey T P, Stoumpos C C, Douvalis A P, Hu X, Wolverton C, Dravid V P, Uher C, Tang X, Kanatzidis M G 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 10905
- [43] Li Y, Li Z, Zhang C, Yang D, Liu T, Yan Y, Liu W, Tan G, Su X, Uher C, Tang X 2019 *Mater. Today Phys.* **9** 10905
- [44] Zhu Y, Liu Y, Wood M, Koocher N Z, Liu Y, Liu L, Hu T, Rondinelli J M, Hong J, Snyder G J, Xu W 2019 *Chem. Mater.* **31** 8182

Structure and thermoelectric performance of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ compounds*

Zi Peng¹⁾ Bai Hui¹⁾²⁾ Wang Cong¹⁾ Wu Yu-Tian¹⁾ Ren Pei-An¹⁾
Tao Qi-Rui¹⁾ Wu Jin-Song¹⁾²⁾ Su Xian-Li^{1)†} Tang Xin-Feng^{1)‡}

1) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*Nanostructure Research Center, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

(Received 25 January 2022; revised manuscript received 6 February 2022)

Abstract

In this study, we find new $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ compounds in Ag-In-Se system by static diffusion method combined with common X-ray diffraction and backscattering electron analysis. The crystal structure belongs to the trilateral system with the $P3m1$ space group, which features a two-dimensional layered structure. The unit cell is composed of 9-atom quantum layers arranged in the sequence of Se1-In1-Se2-In2-Se3-Ag/In3-Se4-In4-Se5, and in-between these layers are bonded by the weak van der Waals force. The sintered bulk samples show highly anisotropic transport properties and have an ultra-low lattice thermal conductivity along the direction parallel to sintering pressure about $0.15 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ at 873 K. The intrinsically ultra-low lattice thermal conductivity mainly comes from low phonon velocity and the strong coupling between low frequency optical phonon and acoustic phonons. The $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ compounds behave as an n-type conduction. The electrical conductivity is $4\times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ and the Seebeck coefficient is $-80 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ at room temperature. Therefore, $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ compounds show high electrical transport properties in a wide temperature range, and the power factor is around $5 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ in a range of 450–800 K. Owing to the ultra-low lattice thermal conductivity along the direction parallel to sintering pressure, $\text{Ag}_{0.407}\text{In}_{3.198}\text{Se}_5$ reaches a maximum ZT of 1.01 at 873 K and an average ZT of 0.45 at 300–850 K. The discovery of $\text{Ag}_y\text{In}_{3.33-y/3}\text{Se}_5$ expands the n-type copper based chalcogenide and lays an important foundation for the application of copper based chalcogenide.

Keywords: Ag-In-Se based compounds, two-dimensional layered structure, ultralow lattice thermal conductivity, thermoelectric properties

PACS: 71.20.Nr, 72.20.Pa

DOI: 10.7498/aps.71.20220179

* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFB0703600) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52122108, 51972256).

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

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