第 49 卷第 2 期
2021 年 2 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 2
February，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200882

综 合 评 述

亚晶格工程与新型“半晶态”热电化合物结构-性能关系研究进展

张继业[1]，李 悦[1]，霍豪杰[1]，潘山山[1]，谢 琳[3]，郭 凯[1]，杨 炯[2]，何佳清[3]，骆 军[1,2]，张文清[2,3]

(1. 上海大学材料科学与工程学院，上海 200444；2. 上海大学材料基因组工程研究院，上海 200444；
3. 南方科技大学物理系，深圳量子科学与工程研究院，广东 深圳 518055)

摘 要：热电材料作为新型的清洁能源材料，在固态制冷和余/废热回收等领域有着广泛的应用前景。随着研究的逐步深入，热电化合物从简单的一元和二元组分的晶态体系逐渐转向多元复杂体系。多元类金刚石化合物以及具有明显亚晶格特征和层级化学键的化合物及其衍生物，在原子尺度上表现出复杂的晶态-非晶态共存行为，并产生了新颖的输运效应，这些都为电-热输运新效应和热电材料新体系探索提供了广阔的空间。综述了近年来在亚晶格工程思路下新型“半晶态”热电化合物的结构设计、热电性能调控以及亚晶格尺度上微结构精细表征方面的研究进展，并讨论了晶态-半晶态亚晶格结构与化合物热电性能的关系。

关键词：热电材料；亚晶格工程；类金刚石；半晶态
中图分类号：N34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)02–0272–13
网络出版时间：2021–01–06

Research Progress on Structure-Performance Relationship for Novel ‘Quasi-Crystalline’ Thermoelectric Compounds in Sublattice Engineering

ZHANG Jiye[1], *LI Yue*[1], *HUO Haojie*[1], *PAN Shanshan*[1], *XIE Lin*[3], *GUO Kai*[1], *YANG Jiong*[2], *HE Jiaqing*[3], *LUO Jun*[1,2], *ZHANG Wenqing*[2,3]

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 2. Materials Genome Institute, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. Department of Physics and Shenzhen Institute for Quantum Science & Technology, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, Guangdong, China)

Abstract: Thermoelectric materials as novel clean energy materials have application prospects in waste-heat recovery and solid-state refrigeration. The thermoelectric compounds evolve from simple unitary- or binary-component crystalline systems to multinary complex systems. Among them, the multinary diamond-like compounds, the compounds with distinct sublattice and chemical bond hierarchy characteristics and their derivatives exhibit a complex crystalline-amorphous hybrid behavior in an atomic scale and present some transport effects, providing a prospect for the exploration of effects of electrical-thermal transport and systems of thermoelectric materials. This review summarized recent research progress on thermoelectric materials in sublattice engineering, including the structural design of novel “quasi-crystalline” thermoelectric compounds, the optimization of thermoelectric property and the characterization of microstructures in a sublattice scale. In addition, the relationship between the crystalline-semi-crystalline sublattice structure and the thermoelectric property of the compound was also discussed.

Keywords: thermoelectric materials; sublattice engineering; diamond-like; liquid-like

收稿日期：2020–11–25。　修订日期：2020–12–17。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(51632005)。
第一作者：张继业(1980—)，男，教授。
通信作者：骆 军(1976—)，男，教授；
何佳清(1974—)，男，教授；
张文清(1966—)，男，教授。

Received date: 2020–11–25.　**Revised date:** 2020–12–17.
First author: ZHANG Jiye (1980–), male, Professor.
E-mail: jychang@shu.edu.cn
Correspondent authors: LUO Jun (1976–), male, Professor;
HE Jiaqing (1974–), male, Professor;
ZHANG Wenqing (1966–), male, Professor.
E-mail: junluo@shu.edu.cn; hejq@sustc.edu.cn; zhangwq@sustc.edu.cn

热能是人类社会能源利用的最主要形式，然而统计显示目前全球的能源利用率约为 40%左右，大量能源以无效废热的形式排放到环境中[1]。同时，以燃烧不可再生的化石能源为主的热能获取方式也带来了严重的能源危机和环境问题。因此，与新能源和可再生能源相关的新材料正在成为世界各国的引导性新兴产业以及科学研究的重点。在众多的新能源材料中，热电材料可以实现热能与电能的直接相互转换，在大量分散的低品位废热再利用以及芯片固态制冷等方面有着不可替代的优势。以热电材料为核心的热电器件和系统兼具无排放、结构简单、体积小、重量轻、坚固耐用等诸多优点，已成为一种具有广泛应用前景的绿色能源技术，在特殊空间电源、废热发电、半导体芯片控温、高端精确制冷等国防、工业、民用领域具有巨大的潜在应用价值[2–4]。

当前，制约热电材料和器件系统进一步广泛应用的瓶颈在于其较低的能量转换效率。热电材料的性能可以由无量纲的热电优值 $zT(=S^2\sigma T/\kappa)$来衡量。其中：S 为材料的 Seebeck 系数；σ 为电导率；κ 为热导率；T 为绝对温度。高性能的热电材料要求大的 Seebeck 系数、高的电导率以及尽可能低的热导率[5]。其中：Seebeck 系数与电导率属于电输运性质，与电子能带结构和载流子散射机制等密切联系；热导率包括载流子(κ_e)和晶格声子(κ_L)的贡献，载流子热导率与电导率直接相关，而晶格热导率决定于声子输运，与声子的色散关系及其散射机制等关联。然而，上述决定热电转换效率的电-热输运参数之间存在着内在的相互制约关系，很难实现协同调控，使得热电材料的性能优化极具挑战性[6]。传统的高性能热电材料研究一般聚焦于具有高晶格对称性的材料，以获得较高的能带简并度，保证体系具有较好的电性能，即较大的功率因子(power factor，$P_F=S^2\sigma$)[7–8]。因此，典型的高性能热电材料通常具有高对称性的立方结构，如 PbTe[9]、方钴矿(skutterudites)[10]、半赫斯勒合金(half-Heusler alloys)[11]等，相关研究从热电效应发现一直延续至今。然而，简单的单胞结构常常会导致体系具有较高的晶格热导率[12]。因此，为获取较大的 zT 值，上述体系还必须结合纳米化、固溶合金化或者引入弱键合的填充原子等多种手段以进一步增强声子散射、降低其晶格热导率[6]。总的来说，在热电材料热输运性能调控中，增加晶体结构或者微结构的复杂度，均能够达到降低晶格热导率的目的。因此，在保持晶体结构高对称性的同时，尽可能增加其单胞的复杂程度以及无序度就成为一种寻找高性能热电材料的可行路径。

按照应用温区划分，热电材料可分为室温区(300~500 K)、中温区(500~900 K)以及高温区(≥1 000 K)热电材料，其传统的典型代表分别为 Bi_2Te_3[13–14]、PbTe[9]以及 Si-Ge 合金[15–16]等。近年来，随着热电新材料筛选范围的扩大，以及基于复杂晶体结构可能导致低热导率的思路，热电化合物从简单的一元和二元组分的晶态体系逐渐转向复杂体系，涌现出了一批新型的热电材料。如室温区的 MgAgSb 基热电材料[17]，中温区的填充方钴矿[18–20]、SnSe[21–22]、BiCuSeO[23–24]、类金刚石结构化合物热电材料[25]以及高温区的 Cu_2Se 材料[26]等，其中，类金刚石结构化合物以其丰富多变的化学组成以及较高的电输运性能引起了广泛的关注。上述新型热电材料的共同特征是具有较低的晶格热导率，如具有较为复杂化学组成的三元甚至四元类金刚石体系[27–29]，也包括化学组成上看似简单但结构复杂的具有明显亚晶格特征和层级化学键特征的化合物及其衍生物，如 SnSe[26]、Cu_2Se[30]、CuAgSe[31]、Ag_9GaSe_6[32–34]以及 $AgCrSe_2$[35–37]等。微观上，作为热电材料时，这些材料内部在保持部分亚晶格长程有序特征的同时，部分亚晶格具有明显的局域特征结构，有些体系甚至在外场特别是温度场影响下完全失去了部分亚晶格的长程有序性，表现出一种原子尺度上的复杂的晶态-非晶杂化态，甚至由于原子的迁移而表现出复杂的晶态-液体杂化态，即所谓“半晶态”化合物。这类半晶态化合物明显地超出了传统晶态热电材料的框架，也表现出更为新颖的输运效应，如近年来发现的 Cu_2Se 类材料低于固体无序极限的晶格热导率[30, 38]以及 Seebeck 系数的临界增强效应[39–40]。这些都为电热输运新效应和热电材料新体系探索提供了新的空间，相关研究已成为最近国际热电学界的关注重点。近期，骆军等[41]发现了刚性晶格内由“动态原子”运动引起的“动态掺杂效应”，并提出了调控动态掺杂的“间隙工程”策略[9]，在 n 型硫族铅化合物中实现了热电材料载流子浓度的宽温域优化。同时，动态原子的运动也引入了丰富的声子散射机制，大幅降低了体系的晶格热导率，为热电体系的电-热输运性能协同优化提供了一种基础的调控手段。

上述“半晶态”化合物中较稳定的“晶态”亚晶格往往对载流子输运起决定性作用。通过一定的结构

设计增加类液态亚晶格的复杂度和无序度，则有可能在提高“晶态”亚晶格乃至化合物的整体对称性，增加体系 Fermi 能级处的能带简并度，在进一步降低体系晶格热导率的同时提升体系的电输运性能，从而构建出新型的高性能热电化合物体系。另一方面，对于“半晶态”化合物不同亚晶格尤其是类液态亚晶格微观结构原子尺度的精细表征也有助于进一步理解其“奇特”物理性质的深层次来源，构建结构和电-热输运性能关系的物理图景。介绍了近年来基于亚晶格工程路径在新型“半晶态”热电化合物的结构设计、热电性能调控以及亚晶格尺度上微结构精细表征方面的研究进展。试图在理解并揭示热电性能的亚晶格层次调控方法与机理的基础上，为今后复杂热电材料体系的设计和实现提供新的研究思路。

1 基于亚晶格工程的新型类金刚石结构热电化合物结构设计与性能调控

正常的类金刚石结构化合物可以视为从金刚石结构的单质 Si、C 或者二元闪锌矿化合物 ZnSe 结构出发，在满足简单的电子计数规则(Grimm-Sommerfeld rule)的情况下[42]，通过阴/阳离子亚晶格的取代而衍生出的一类庞大且化学组成丰富的材料体系。其结构特征是都具有扭曲的四面体构建单元，且一般都具有四方等较高的晶格对称性。类金刚石化合物阳离子亚晶格的灵活性使得通过亚晶格工程设计、构筑和筛选新型的三元、四元乃至多元高性能热电材料成为可能。

1.1 类金刚石化合物阳离子亚晶格变体与结构演化

立方相的金刚石结构可视为由 2 个面心立方亚晶格沿体对角线方向平移 1/4 套构而成，如将两个亚晶格分别用 IIB 族元素和 VIA 族元素取代，即可获得闪锌矿结构的 II-VI 族化合物，如 ZnS、ZnSe 及 ZnTe 等。目前，热电领域研究较多的类金刚石结构材料主要集中于 II-VI 型闪锌矿结构衍生出的硫族化合物体系[27, 43–44]。对于三元类金刚石结构化合物(如图 1 所示)，在 II-VI 型化合物基础上，如在保证 8 电子规则的前提下将元素 II 替换成等比例的 IB 元素和 IIIA 元素，即可形成黄铜矿(chalcopyrite)结构的 I-III-VI_2 型三元硫族类金刚石化合物，其中典型的有 $CuInTe_2$ 及 $CuGaTe_2$ 等[27, 45–47]；若将 II 元素用 3/4 的 I 元素和 1/4 的 V 元素替代，即可形成脆硫锑铜矿(famatinite)结构的 I_3-V-VI_4 型化合物[48]，其中典型的热电化合物有 Cu_3SbSe_4 及 Cu_3SbS_4 等[28, 43, 49]；而将 II 元素用 2/3 的 I 元素以及 1/3 的 IV 元素替代，即形成 I_2-IV-VI_3 型化合物，研究较多的有 Cu_2SnSe_3 等[50–53]。对于四元类金刚石结构化合物，目前研究较多的是以黄铜矿结构的 I-III-VI_2 型化合物为结构蓝本，利用元素 II 及元素 IV 等比例取代其中的元素 III 所获得的 I_2-II-IV-VI_4 型黄锡矿(stannite)或硫铜锡锌矿(kesterite)结构化合物(如图 2 所示)[54]，典型代表有 $Cu_2CdSnSe_4$、$Cu_2ZnGeSe_4$ 等[44, 55–56]。

然而，在上述取代过程中，由于多元素之间原子半径和电负性的差异，类金刚石结构中的四面体构建单元将会产生一定的扭曲，从而导致材料晶体结构对称性降低[57]。例如，I-III-VI_2 型化合物的空间群由闪锌矿结构的立方晶系 $F\bar{4}3m$ 退变为四方晶系的 $I\bar{4}2d$ [27]，I_3-V-VI_4 型及 I_2-II-IV-VI_4 型化合物的空间群则进一步变为四方晶系 $I\bar{4}2m$ 或 $I\bar{4}$ [42]。而 I_2-IV-VI_3 型化合物的对称性则更低，其空间群为单斜晶系的 $C1c1$[50]。通常，对于立方相的金刚石结构或闪锌矿结构半导体，高晶格对称性使其具有较高的能带简并度，其价带顶由三重简并能带 Γ_{15v} 构成。随着元素取代，类金刚石化合物的晶格对称性降低所产生的晶体场效应会导致能级劈裂，其能带简并度也随之降低。例如，四方相的 II-IV-VI_2 型、I-III-VI_2 型、I_2-II-IV-VI_4 型及 I_3-V-VI_4 型类金刚石化合物的 Γ_{15v} 会劈裂为非简并的 Γ_{4v} 和双重简并的 Γ_{5v}[54]，而单斜晶系 I_2-IV-VI_3 型化合物的价带顶则会进一步劈裂为 3 个非简并的能带[58–59]。能带的劈裂程度与晶格扭曲程度有关，人们将四方晶系类金刚石化合物的非简并能带 Γ_{4v} 和双重简并能带 Γ_{5v} 之间的能量差定义为能带劈裂因子 $\Delta_{cf}=\Gamma_{5v}-\Gamma_{4v}$[54, 60]。从图 1 和图 2 可以看出，四方相类金刚石化合物的单胞可以近似看作是由闪锌矿结构单胞沿其晶体学 c 轴方向扩大 2 倍而成。阳离子亚晶格形成了长程有序的准立方结构，由于不同阳离子的半径及电负性不同，导致阴离子偏离理想四面体中心位置，使得阴离子亚晶格扭曲成非立方结构，其扭曲程度可以由晶格扭曲常数 η($\eta=c/2a$，c、a 分别为沿四方向晶轴 c 和 a 的晶格常数)衡量。晶格扭曲常数 η 偏离 1 越大，说明晶格扭曲程度越高。第一性原理计算研究表明，能带劈裂因子 Δ_{cf} 与 η 存在密切关系，当 η>1 时 Δ_{cf} 为正值，当 η<1 时 Δ_{cf} 为负值[54]。在此基础上，2014 年 Zhang 等提出了“赝立方”微观结构思路来筛选和设计具有非

立方结构的新型热电化合物，即在保持类金刚石化合物阴离子亚晶格相对完整的特征下，通过在阳离子亚晶格位引入多种固溶、空位缺陷和无序，使得四方相类金刚石结构化合物的晶格扭曲常数 η 接近 1，从而实现化合物的能带收敛，提高体系的电输运性能[61]。

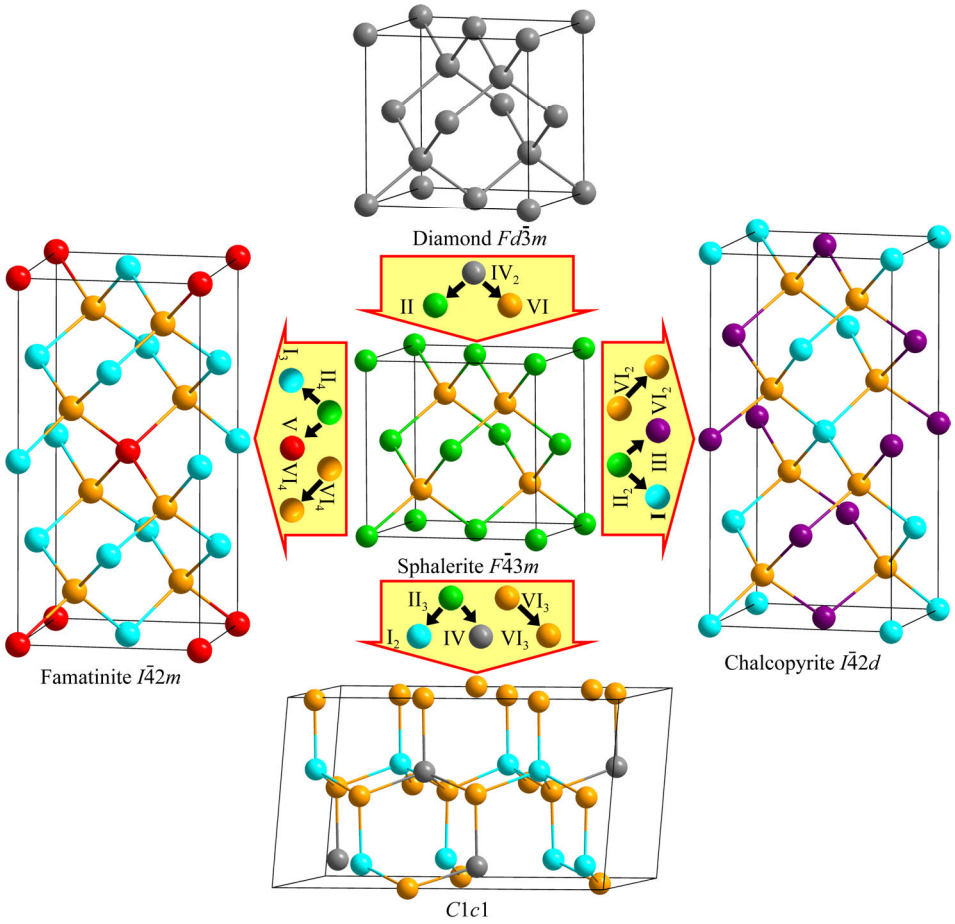


图 1　由金刚石结构到三元硫族类金刚石结构的阳离子亚晶格变体与结构演化

Fig. 1　Cationic sublattice mutations and structural evolution from diamond to ternary chalcogenide Diamond-like structure

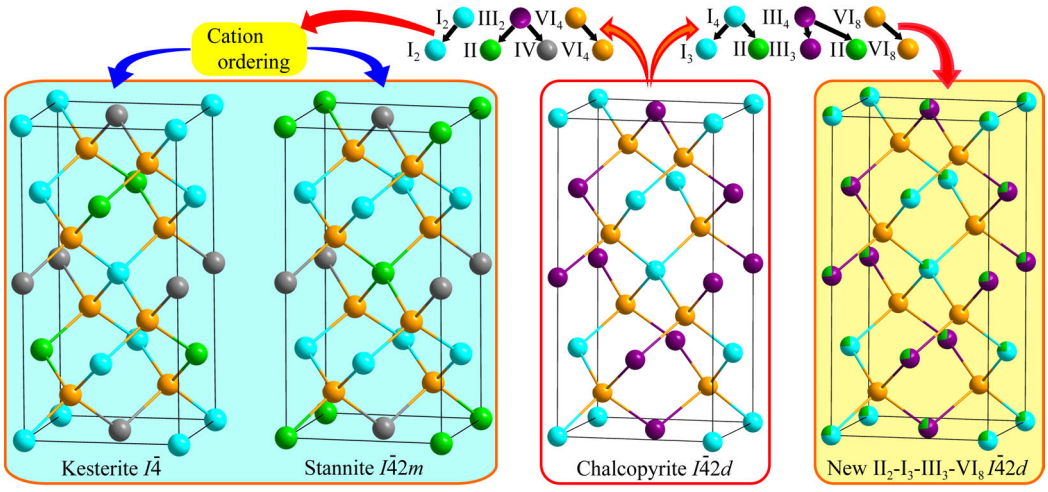


图 2　由三元黄铜矿结构到四元硫族类金刚石结构的阳离子亚晶格变体与结构演化

Fig. 2　Cationic sublattice mutations and structural evolution from ternary chalcopyrite to quaternary Diamond-like chalcogenide

另外，虽然类金刚石化合物阳离子亚晶格的替代会使体系能带简并度下降，进而对体系电输运性能产生一定的负面影响，但是随着其阳离子变体的复杂化，体系的晶格热导率将会大幅降低，进而实现“类玻璃”的声子传输，有利于热电性能的进一步提高。众所周知，金刚石具有极高的晶格热导率，然而如果将 C 元素替换为 Zn 和 Se 元素，闪锌矿结构的晶格热导率会大幅降低。如进一步地进行元素替换，形成三元、四元乃至多元的类金刚石结构化合物，体系的晶格热导率将大幅降低。图 3 总结了近年来研究较多的三元及四元 Cu 基硫族类金刚石化合物的晶格热导率[42–43, 62–73]。由图 3 可知，该类化合物的晶格热导率均大幅低于闪锌矿结构的 ZnSe 化合物，且随着阳离子亚晶格元素种类、原子数目以及原子质量的增加而降低。近期，对 Cu 基硫族类金刚石结构化合物的高通量计算研究表明[74]，来自阴离子 VI 的 *p* 轨道主导了该类化合物的 p 型电输运行为，形成了阴离子亚晶格为主的导电通道。因此，如果可以在保持化合物对称性不变的情况下，通过阳离子亚晶格工程尽量增加其单胞的复杂度及无序度，则有可能设计出新型的高性能类金刚石结构热电材料。在此指导原则下，近期以黄铜矿结构化合物 $CuInTe_2$ 为原型，通过元素替换设计并制备出了一类新型的四元类金刚石化合物 $A_2Cu_3In_3Te_8$

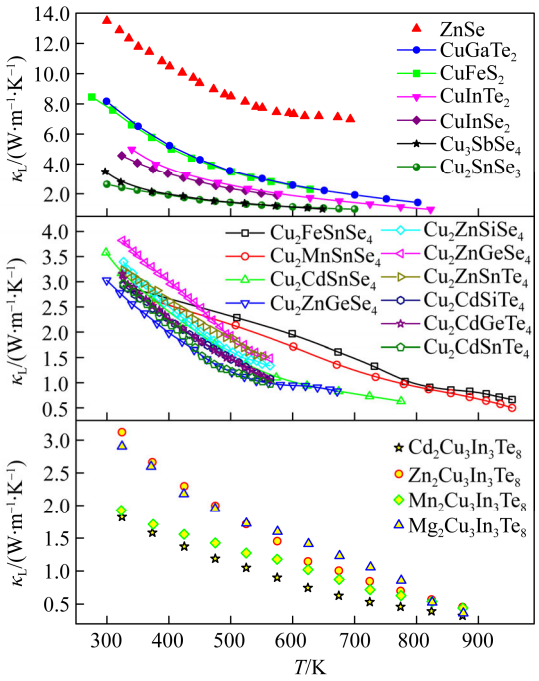


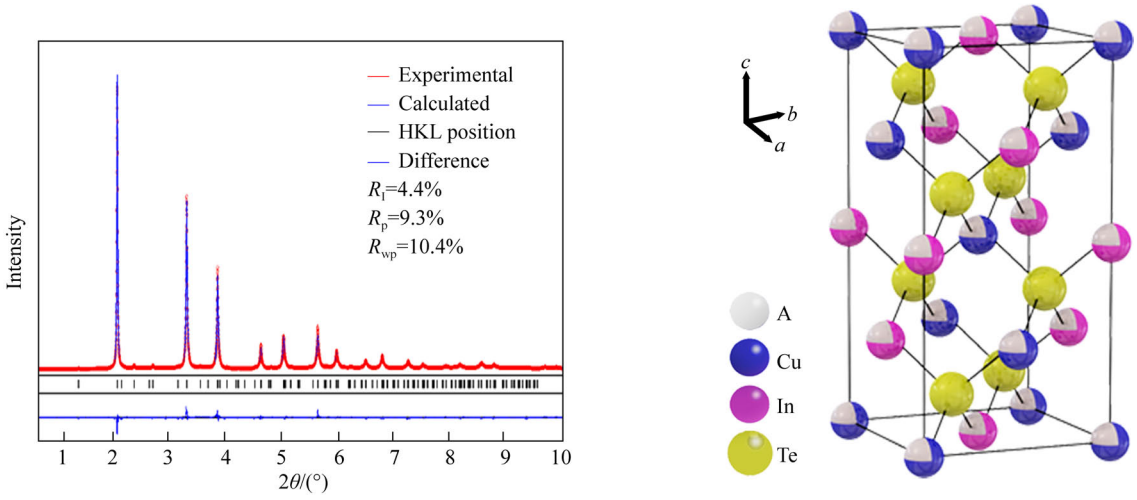
图 3 未掺杂类金刚石结构化合物晶格热导率(κ_L)对比

Fig. 3 Comparison of lattice thermal conductivity (κ_L) for undoped diamond-like structure compounds

(A=Cd, Zn, Mn, Mg)[73]。在 I-III-VI_2 型化合物到 I_2-II-IV-VI_4 型化合物的结构演化过程中，只有 4*b* 晶位的 III 元素被有序替换成 II 元素以及 IV 元素，化合物的空间群也由 $I\bar{4}2d$ 退化为 $I\bar{4}2m$ 或对称性更低的 $I\bar{4}$ [42]，而新型的 II_2-I_3-III_3-VI_8 化合物则可视为利用元素 II 将 4*a* 晶位的 I 元素及 4*b* 晶位的 III 元素各替换 1/4 并无序占据(如图 2 所示)。因此新型的 II_2-I_3-III_3-VI_8 化合物的空间群与 I-III-VI_2 型化合物相比，在保持晶体空间群不变的同时大大增加了单胞的复杂程度，大幅降低了系统的晶格热导率(如图3所示)。

1.2 新型四元类金刚石化合物 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd, Zn, Mn, Mg)

II_2-I_3-III_3-VI_8 型化合物 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 是近期以 $CuInTe_2$ 为设计原型，基于亚晶格工程路径结合高通量计算设计并制备出的一类新型的类金刚石结构化合物，并通过熔融-退火法实现了 4 种 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)化合物的单相制备[73]。该类化合物的设计与成功制备验证了高通量计算和亚晶格工程设计路径的可行性，对其深入研究有助于理解并揭示热电性能的亚晶格层次调控方法与机理，有望获得不同于传统晶态热电材料的新型化合物，并显著提升其热电性能，为真正意义上的复杂热电材料体系的设计和实现提供新思想，具有重要科学意义和实用价值。具体制备工艺为：(1) 将高纯单质原料混合后装入带盖的石墨坩埚中，再将坩埚真空密封在石英试管中；(2) 将石英管在马弗炉中以 1 K/min 的速率从室温升温至 1 173 K 并保温 24 h；然后以 1 K/min 的速率降低到 923 K 保温 9 d (其中 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 保温 60 d 作为对比)；(3) 在炉中缓慢冷却至室温。所得的铸锭研磨成粉用于后续表征。图 4a 为 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的室温同步辐射 X 射线衍射(SRXRD)数据精修结果。基于 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 样品 SRXRD 的结构解析和进一步精修，可知 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 体系化合物的晶体结构确如图 4b 所示。该体系的晶体结构与 $CuInTe_2$ 的结构类型一致，空间群均为 $I\bar{4}2d$，且具有相近的晶胞参数。在 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 结构中 Cu 和 *A* 原子的 Wyckoff 位置为 4*a* (0.5、0、0.75)，In 和 *A* 原子的 Wyckoff 位置为 4*b* (0、0、0.5)，Te 原子的 Wyckoff 位置为 8*d* (0.25、*y*、0.375)，晶胞中的 4*a* 和 4*b* 位置均由 2 种不同价态的元素无序占据，形成阳离子局部无序结构。进一步地，计算得出的 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)样品的晶格扭曲常数 η 值均接近于 1，表明该体系的化合物具有进一步形成赝立方结构并获得较好电输运性能的潜力。



(a)　　(b)

图 4　(a) $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的室温同步辐射 X 射线衍射数据精修结果(X 射线波长为 0.011 73 nm，R_I，R_p 以及 R_{wp} 分别为布喇格衍射积分强度方差因子、图形剩余方差因子以及加权图形剩余方差因子)以及(b) $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)化合物的晶体结构示意图[73]

Fig. 4　(a) Rietveld fitted room temperature SRXRD plots of the $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ sample (the wave length of the X-ray is 0.011 73 nm, R_I, R and R_{wp} are different residual factors) (b) Schematic crystal structure of the quaternary chalcopyrites $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd, Zn, Mn, Mg)[73]

图 5a~图 5c 为 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 体系化合物样品的电输运性能，其中标记为 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$-60d 的样品制备时的退火时间为 60 d，其余样品均为 9 d。由图 5a 可知 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 和 $Zn_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物在整个温区内的电导率随温度升高出现下降趋势，表现出简并半导体行为，而在室温下具有较低电导率的 $Mn_2Cu_3In_3Te_8$ 和 $Mg_2Cu_3In_3Te_8$ 样品则表现出本征半导体行为。$Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 和 $Zn_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的室温电导率分别为 1.8×10^4 S·m^{-1} 和 2.0×10^4 S·m^{-1}，是 $CuInTe_2$ 电导率的 8 倍左右。图 5b 为 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 体系 Seebeck 系数随温度的变化关系。所有样品的 Seebeck 系数为正值表明该体系化合物均为 p 型导电。对于 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 和 $Zn_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物，Seebeck 系数随温度的升高而升高，表现出典型的简并半导体行为。而对于 $Mn_2Cu_3In_3Te_8$ 及 $Mg_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物，其 Seebeck 系数随温度的变化基本表现为本征半导体行为，与其电导率变化一致。所有的 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)样品具有较大的 Seebeck 系数，在 873 K 时 Seebeck 系数在 205 到 300 μV·K^{-1} 之间，表明该体系的化合物具有较大的带隙。通过光学方法测量得到的 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$、$Zn_2Cu_3In_3Te_8$、$Mn_2Cu_3In_3Te_8$ 和 $Mg_2Cu_3In_3Te_8$ 的室温带隙分别为 0.84 eV、0.86 eV、0.90 eV 和 0.89 eV。图 5c 为 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 样品的功率因子随温度变化的关系。由图 5c 可知，在 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 体系中，$Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 和 $Zn_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物在整个测试温区均具有较大的功率因子，有望通过载流子浓度优化进一步提高电性能。而对于 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$-60d 样品，在整个温区内的功率因子均高于退火 9 d 的样品，说明延长退火时间可以优化结晶质量，进而大幅提高其电输运性能。$Cd_2Cu_3In_3Te_8$-60d 样品的室温功率因子达到 5.0 μW·cm^{-1}·K^{-2}，在四元类金刚石结构化合物中处于较高水平。

图 5d 为通过第一性原理计算得到的 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 的能带结构。计算得到的禁带宽度与实验值基本一致，其余几种 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的价带顶结构与 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 类似。前期研究表明，Te 基类金刚石结构的硫族化合物的价带顶主要由 Te 的 5*p* 电子态贡献，但是在阳离子子晶格中有 Cu 元素时，Cu 的 3*d* 电子态也对价带顶有较大的贡献。因此，与 $CuInTe_2$ 化合物相比，尽管 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 中引入了 A^{2+}离子，但是 A^{2+}离子的均匀无序占据保持了晶体结构的较高对称性。所以两类化合物在价带顶附近具有类似的电子结构，其 p 型电输运性能由 Cu-3*d* 和 Te-5*p* 电子态主导。同时，$A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)化合物的结构扭曲因子 η 值和 $CuInTe_2$ 的 η 值很接近，但是由于 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物价带顶处的 Γ_{5v} 带更平，导致 Fermi 能级附近的能态密度更大(如图 6a 所示)，因此它们的空穴态密度有效质量(m^*)大于 $CuInTe_2$ 体系的 m^*。图 6b 对比了 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)化合物与其他未掺杂类金刚石结构化合物的有效质量和结构扭曲

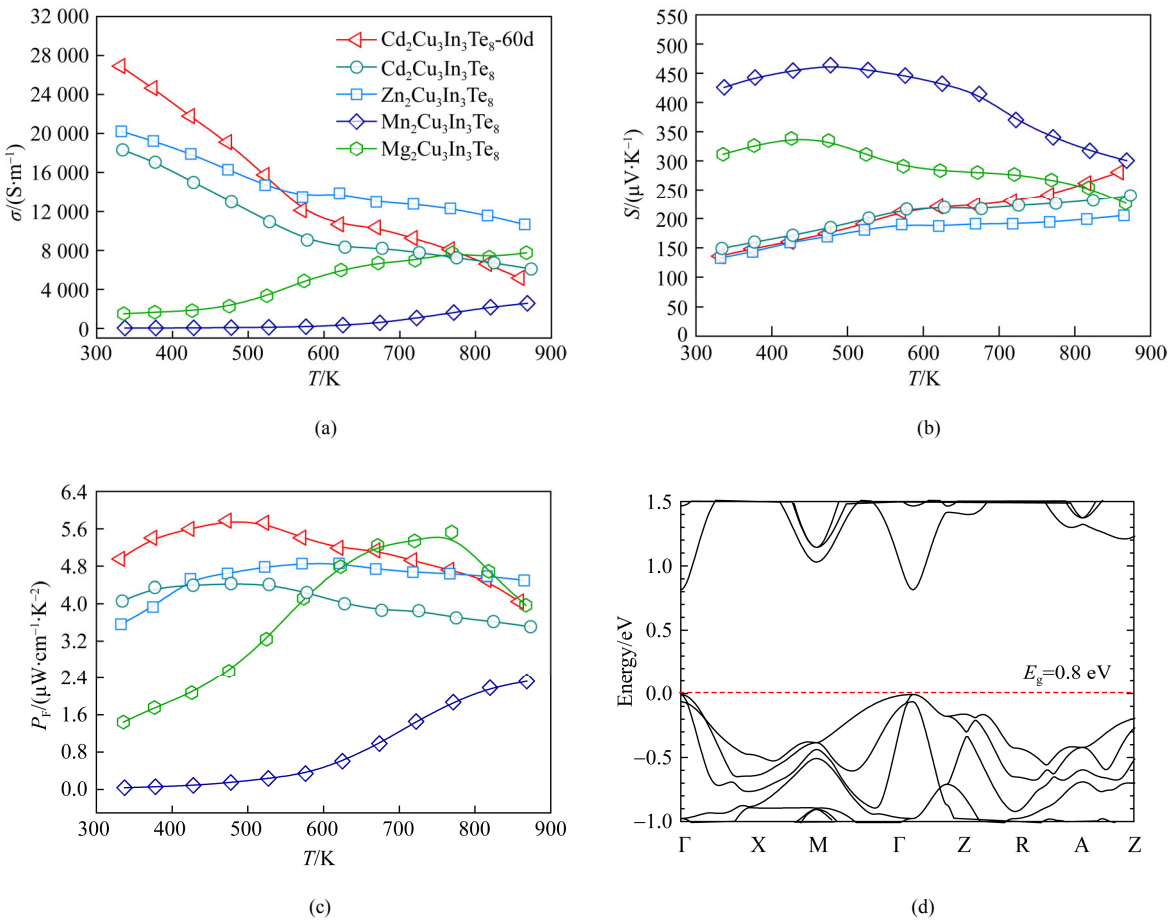


图 5 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的(a)电导率(σ)、(b) Seebeck 系数(S)以及(c)功率因子(P_F)随温度的变化关系，(d)为 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物经第一性原理计算得到的能带结构图[73]

Fig. 5 Temperature dependences of (a) electrical conductivities (σ), (b) Seebeck coefficients (S), and (c) power factors (P_F) for $A_2Cu_3In_3Te_8$ samples. (d) presents the calculated electronic band structure of the $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ compound[73]

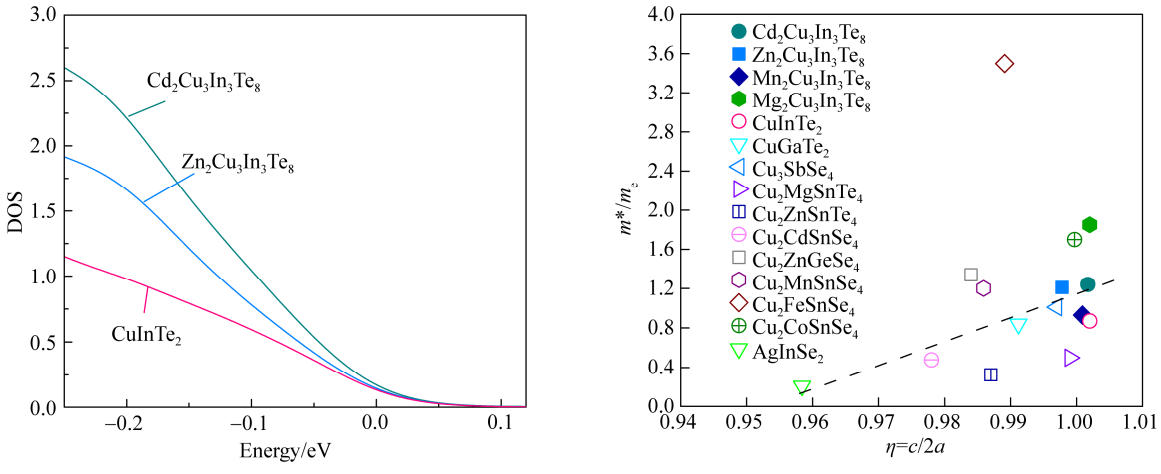


图 6 (a) $Cd_2Cu_3In_3Te_8$、$Zn_2Cu_3In_3Te_8$ 以及 $CuInTe_2$ 费米能级附近的态密度(DOS)对比；(b) $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)样品以及其他未掺杂类金刚石结构化合物的态密度有效质量 m^* 与晶格扭曲因子比例 η=c/2a 的变化关系[73]

Fig. 6 (a) Density of states (DOS) for $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd, Zn) compounds in comparison with $CuInTe_2$; (b) Density of states effective masses m^* *versus* the c/2a ratios of $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd, Zn, Mn, Mg) in comparison with other diamond-like chalcogenide[73]

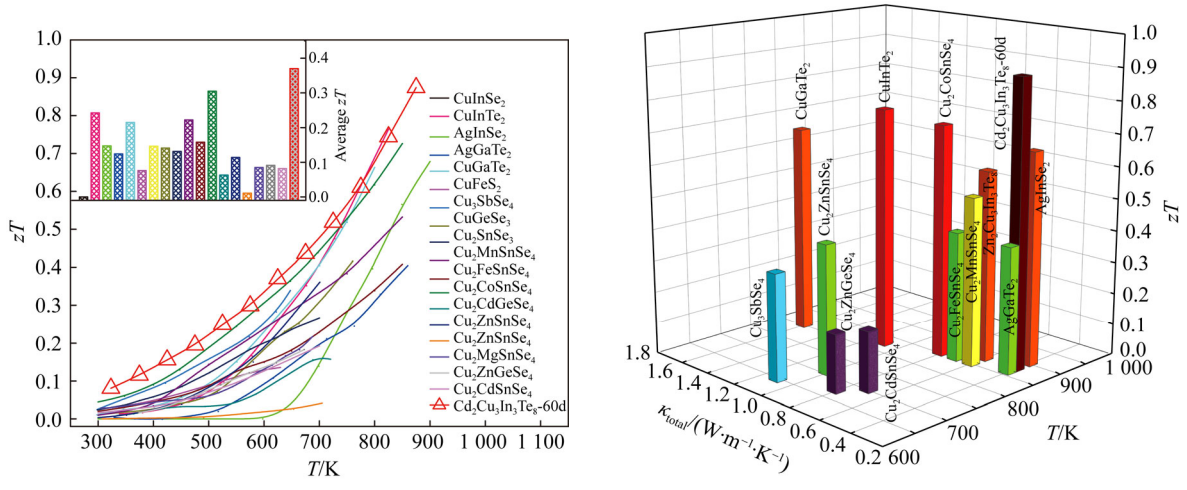
因子 $\eta=c/2a$ 的变化关系[29, 43, 55, 68–70, 75–77]。可以发现，新型 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物基本符合 η 值越接近 1 而 m^*越大的规律，则有望通过进一步的阳离子亚晶格工程方法使其符合“赝立方”结构准则，从而获得更优的电输运性能。

在未经优化调控的多元类金刚石结构化合物中，$A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)化合物具有较为优异的热电性能。如图 7a 所示[43–45, 63, 65–66, 68, 71–72, 75, 77–80]，退火 60 d 的未掺杂 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 样品在 873 K 时获得的最大 zT 值为 0.9 左右，在未掺杂的类金刚石结构化合物中处于最高水平。同时，该化合物的 zT 值在 300 K 至 873 K 温区均高于图 7a 所示的其他类金刚石化合物，因此其平均 zT 值同样处于较高水平，达到 0.38 左右。此外，通过文献比对与统计(图 7b)可知，$Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物较高的热电性能可能主要与其复杂晶胞结构带来的较低的热导率相关。霍尔测量表明[73]，未掺杂 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)样品的室温载流子浓度在 0.1×10^{19}~6.8×10^{19} cm^{-3} 之间。而根据文献报道，类金刚石结构化合物的最优载流子浓度在 3.0×10^{20} cm^{-3} 左右[55–56, 75]，因此在极低晶格热导率的基础上，$A_2Cu_3In_3Te_8$ 体系的热电性能调控在载流子浓度优化方面仍有较大空间。

2　“半晶态”热电化合物亚晶格尺度微结构精细表征

在 Liu 等提出类液态热电材料的概念之后，相继发展出 Cu_2X(X=Se，S)、CuAgSe、Ag_9GaSe_6 和具有层状结构的 $MCrX_2$(M=Ag，Cu；X=Se，S)体系，这些体系在输运方面的主要特征是具有极低的晶格热导率，如 Cu_2Se 在 400~1 000 K 晶格热导率约为 0.5~0.6 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$[30]，$AgCrSe_2$ 在 475 K 以上晶格热导率约为 0.4~0.5 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$[35–37, 81]，该类化合物具有类液态亚晶格的高温相结构如图 8 所示。

然而，类液态材料超低晶格热导率的起源，尤其是其微观机制仍然存在争议。对于 Cu_2Se 而言，研究表明其比热 C_V 在相变温度以上会随温度升高下降至 $2Nk_B$[30]。然而，后续的非弹性中子散射实验发现，Cu_2Se 中 Cu 离子的跳跃时间太慢从而无法对晶格振动产生显著影响，而其极低热热导率可能与非谐性有关。与此不同的是 $AgCrSe_2$ 的 C_V 在其“类液态”相几乎没有降低[35]，而其横声学声子则被显著抑制[81]。因此，该类材料中非晶态亚晶格的“类液态”行为及其对 C_V 和晶格热导率的影响尚待阐明。因此，近期谢琳、何佳清等利用球差矫正扫描透射电子显微镜原位表征结合第一性原理分子动力学计算对 $AgCrSe_2$ 的原子结构进行了研究[82]。图 8a 所示为 $AgCrSe_2$ 的有序低温相晶体结构，其中 Ag 离子位于 $CrSe_2$ 所形成的八面体层状间隙的等价晶格位置(α 或 β 位)。在有序-无序相变温度(T_C=475 K)上，Ag 离子在层间位置进行类液态扩散，形成动态的无序结构。通过结合像差校正扫描透射电子显微镜的高角环形暗场成像和原位加热，进一步研究了 $AgCrSe_2$



(a)　　(b)

图 7　(a) 退火 60 d 的 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 样品以及其他未掺杂类金刚石结构化合物的 zT 值随温度的变化关系对比图(插图为图中所列样品的平均 zT 值)[73]；(b) $Zn_2Cu_3In_3Te_8$ 样品、退火 60 d 的 $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 样品的最高 zT 值与主流类金刚石化合物对比

Fig. 7　(a) Temperature dependent zT values for $Cd_2Cu_3In_3Te_8$ sample annealed for 60 d ($Cd_2Cu_3In_3Te_8$-60d) in comparison with other diamond-like materials[73]. (b) Comparison of the highest zT values of $Zn_2Cu_3In_3Te_8$ and $Cd_2Cu_3In_3Te_8$-60d samples with several state-of-the-art diamond-like compounds

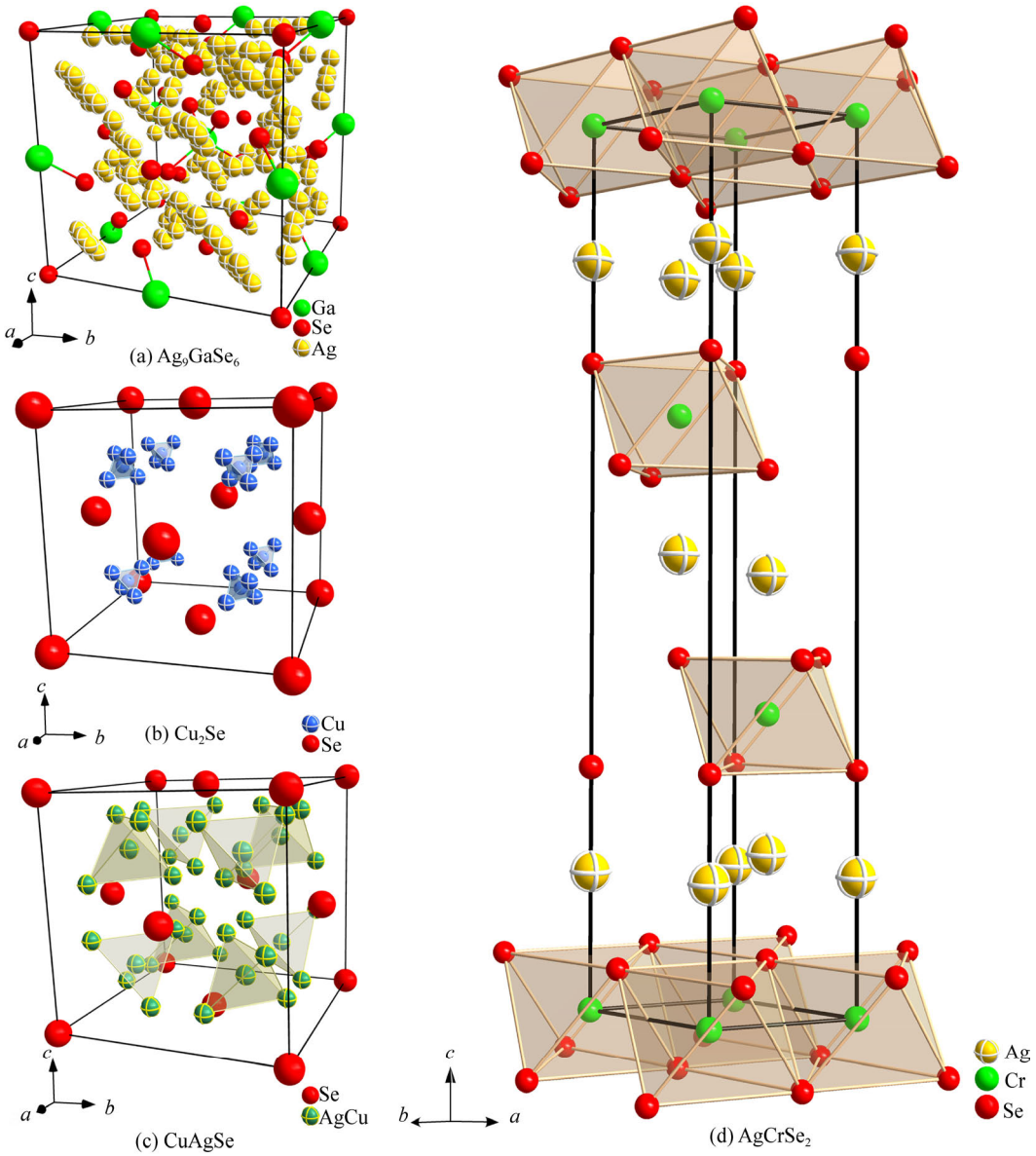


图 8 含类液态子晶格的化合物高温相结构

Fig. 8 Crystal structures of high-temperature phase for several compounds containing liquid-like sublattice

相变前后的原子结构。如图 8b 所示，在 300~400 K 的温度范围内，$AgCrSe_2$ 晶体结构没有发生显著的变化，仍然具有典型的低温有序结构特征。图 9a 显示的是沿着平行于层状和垂直于层状方向的 Ag 离子图像衬度强度分布，可见沿着层状面内方向的强度分布宽于沿着层状面外方向的强度分布，这表明 Ag 离子沿着面内和面外的热振动，或原子均方位移具有明显的各向异性。当温度升高至 450 K 时，由图 8b 可见其中对应于 Ag 离子的图像衬度产生了拖尾。当温度进一步升高至 475~500 K 时，可以看到 Ag 离子的图像衬度进一步扩展，沿着 α 位和 β 位之间形成拉长的图像衬度，且该图像衬度可以很好地用两个分立的高斯峰进行拟合(如图 9 所示)。这个结果表明尽管 Ag 离子在高温无序相下产生了类液态扩散，但是 Ag 离子并不是在层间进行随意的布朗运动，而是围绕着等价的晶格位置 α 位和 β 位产生一定的分布，同时具有离子扩散和声子振动等的双重特征。谢琳、何佳清等同时也开展了第一性原理分子动力学模拟，并将模拟计算的原子轨迹输入到高角环形暗场图像模拟软件进行计算，获得了理论的高角环形暗场图像，如图 8b 和图 8c 中模拟结果所示。该结果与实验结果吻合较好，对分子动力学原子轨迹的进一步分析同样也表明 Ag 离子在等价的 α 位和 β 位之间以“跳跃”的形式产生运动。

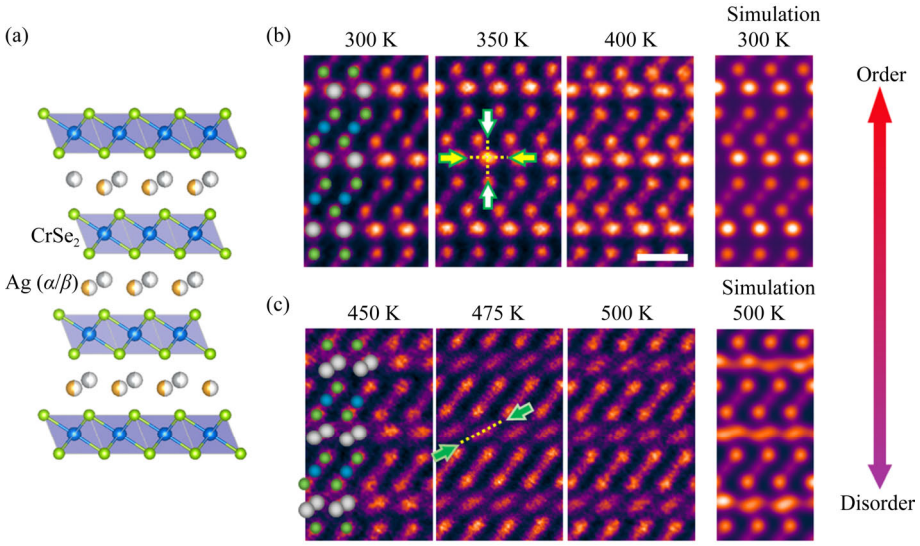
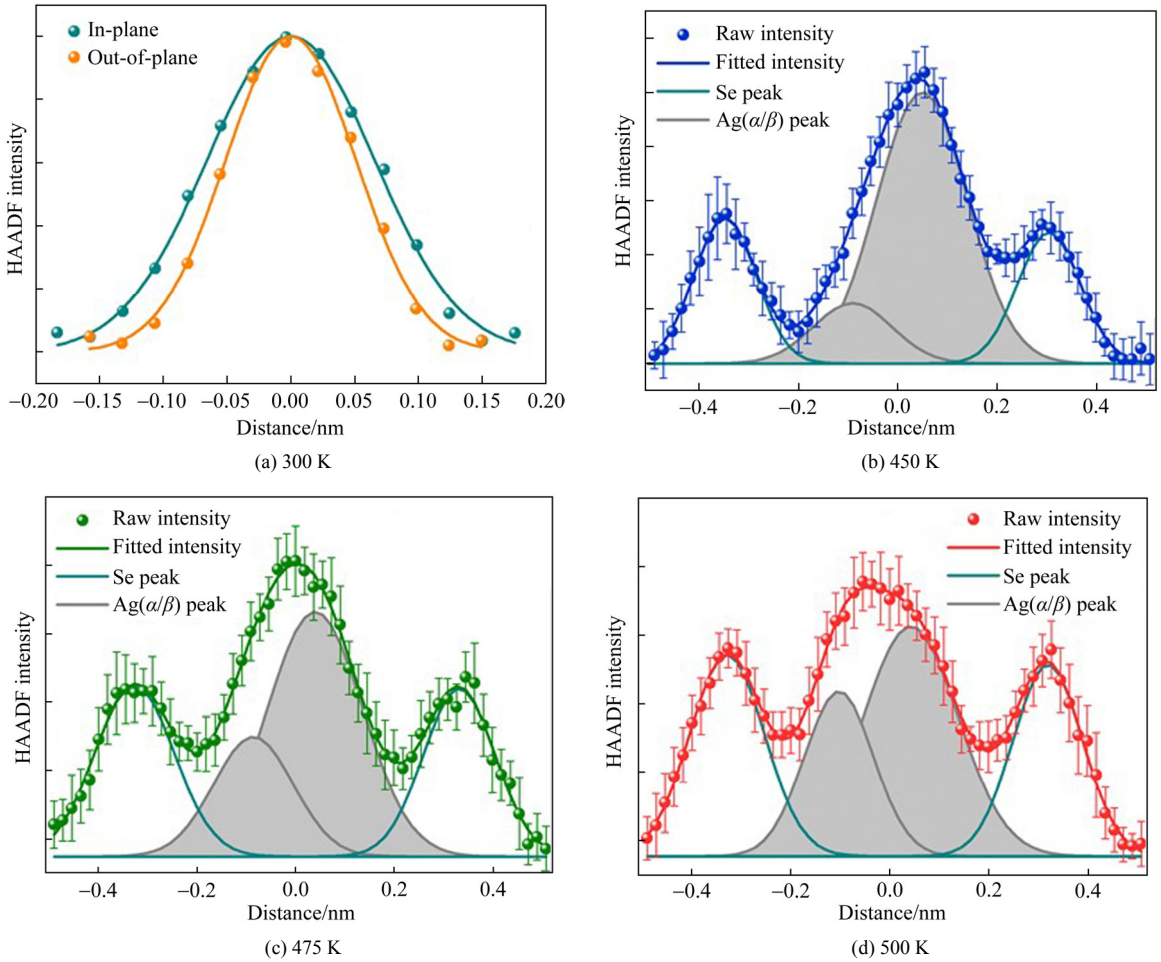


图 9　(a) $AgCrSe_2$ 低温有序相原子结构，其中 Ag 原子占据等价的 α 位或 β 位晶格格点位置；(b)，(c)原子分辨率高角环形暗场成像实验及模拟结果，其中箭头指示为图像强度分布位置[82]

Fig. 9　(a) Atomic structure of $AgCrSe_2$. In the low-temperature ordered phase, Ag atoms occupy α sites. In the superionic phase, Ag atoms occupy both α and β sites; (b) and (c) Atomic-resolution STEM HAADF images and simulated results of $AgCrSe_2$. The arrows in (b) and (c) indicate the positions of intensity line profiles[82]



(a) The intensity distribution of Ag ions in and out of the layered plane. (b)~(d) The intensity distribution of Ag ions in the direction from α to β site, where the intensity distribution of Ag ions is fitted by two Gaussian functions.

图 10　高角环形暗场成像强度分布[82]

Fig. 10　STEM HAADF intensity profiles[82]

3 结论与展望

首先，基于对硫族类金刚石化合物阳离子亚晶格变体与结构演化的详细分析，提出了通过亚晶格工程复杂结构设计构建及制备新型本征低晶格热导率的类金刚石结构热电材料的思路，并在新型 $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd、Zn、Mn、Mg)化合物中得到了验证。$A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物是以三元 $CuInTe_2$ 为结构原型，在阳离子子晶格内插入 A 原子，使 A 分别等量占据 4*a* 位和 4*b* 位，形成阳离子局部无序结构。因此，该类新化合物兼具较高晶格对称性以及复杂的单胞结构，故其具有较高的电输运性能以及极低的晶格热导率。其中，$Cd_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物室温晶格热导率低至 1.9 $W·m^{-1}·K^{-1}$，相对于原型化合物 $CuInTe_2$ 降低了 163%，而其室温附近的功率因子也高于 $CuInTe_2$。同时，未掺杂 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的载流子浓度仍有较大的优化空间，可以通过异价元素掺杂等方式进一步提高体系的热电性能。该类新化合物的成功制备及其较好的电、热输运性能证明了通过对复杂化合物中不同亚晶格的分别设计与调控，实现电输运和热输运性能的相对独立调控的可行性。此外，在 $A_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物的深入研究过程中，发现该类化合物样品同时存在阳离子局部无序结构和新奇的纳米有序结构，同时在含磁性元素的 $Mn_2Cu_3In_3Te_8$ 化合物中也发现了可能与之相关的多重磁有序行为，这也为今后的多尺度亚晶格工程及热-电-磁耦合热电材料的研究提供了重要的研究体系。其次，利用球差校正扫描透射电子显微术表征技术接近原子尺度分辨率，对类液态材料 $AgCrSe_2$ 阳离子亚晶格进行了原位成像，结合第一型原理分子动力学模拟成功揭示了该材料中 Ag^+离子的振动和迁移行为。相关发现可以为理解今后基于亚晶格特征和层级化学键的化合物及其衍生物的热电材料电-热输运机制的理解提供一定帮助。

参考文献:

[1] ZHANG X, ZHAO L D. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity[J]. J Materiomics, 2015, 1(2): 92–105.

[2] GOLDSMID H J. Introduction to thermoelectricity[M]. Heidelberg; New York: Springer, 2010.

[3] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. Science, 2008, 321(5895): 1457–1461.

[4] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nat Mater, 2008, 7(2): 105–114.

[5] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. Science, 2017, 357(6358): eaak9997.

[6] ZHU T, LIU Y, FU C, et al. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials[J]. Adv Mater, 2017, 29(14): 1605884.

[7] LEE H. Thermoelectrics: design and materials[M]. Chichester, UK; Hoboken, NJ: Wiley, 2017.

[8] NOLAS G S, SHARP J, GOLDSMID H J. Thermoelectrics: basic principles and new materials developments[M]. Berlin; New York: Springer, 2001.

[9] YOU L, ZHANG J, PAN S, et al. Realization of higher thermoelectric performance by dynamic doping of copper in n-type PbTe[J]. Energy Environ Sci, 2019, 12(10): 3089–3098.

[10] TANG Y, GIBBS Z M, AGAPITO L A, et al. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in $CoSb_3$ skutterudites[J]. Nat Mater, 2015, 14(12): 1223–1228.

[11] BAILEY T P, LU R, POUDEU P F P, et al. Mictomagnetic full-Heusler nanoprecipitates in (Ti, Zr, Hf)$NiFe_xSn$ half-Heusler composites[J]. Mater Today Phys, 2019, 11: 100155.

[12] CHEN Z, ZHANG X, PEI Y. Manipulation of phonon transport in thermoelectrics[J]. Adv Mater, 2018, 30(17): 1705617.

[13] ZHU H T, LUO J, LIANG J K. Synthesis of highly crystalline Bi_2Te_3 nanotubes and their enhanced thermoelectric properties[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(32): 12821–12826.

[14] 邹平, 吕丹, 徐桂英. 高压烧结制备 Tb 掺杂 n 型 $(Bi_{1-x}Tb_x)_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能[J]. 物理学报, 2020, 69(5): 057201.
ZOU Ping, LV Dan, XU Guiying. Acta Phys Sin (in Chinese), 2020, 69(5): 057201

[15] JOSHI G, LEE H, LAN Y C, et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys[J]. Nano Lett, 2008, 8(12): 4670–4674.

[16] WANG X W, LEE H, LAN Y C, et al. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy[J]. Appl Phys Lett, 2008, 93(19): 193121

[17] YING P, LI X, WANG Y, et al. Hierarchical chemical bonds contributing to the intrinsically low thermal conductivity in α-MgAgSb thermoelectric materials[J]. Adv Funct Mater, 2017, 27(1): 1604145.

[18] 万俊霞, 赵雪盈, 李小亚, 等. 退火时间对铕填充式方钴矿化合物热电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(3): 363–366.
WAN Junxia, ZHAO Xueying, LI Xiaoya, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(3): 363–366.

[19] SHI X, YANG J, SALVADOR J R, et al. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(20): 7837–7846.

[20] 席丽丽, 杨炯, 史迅, 等. 填充方钴矿热电材料: 从单填到多填[J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41(6): 706–728.
XI Llili, YANG Jiong, SHI Xun, et al. Sci Sin Phys Mech Astron (in Chinese), 2011, 41(6): 706–728

[21] ZHAO L D, TAN G J, HAO S Q, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. Science, 2016, 351(6269): 141–144.

[22] 苗鸿雁, 陈克新, 郑雁军. 北京航空航天大学在热电能源材料研究领域取得重要进展[J]. 中国科学基金, 2016, 30(1): 7-7.
MIAO Hongyan, CHEN Kexin, ZHENG Yanjun, Beihang university

has made important progress in the field of thermoelectric energy materials research[J]. Bull Natl Nat Sci Found Chin, 2016, 30(1): 7-7

[23] ZHAO L D, HE J Q, BERARDAN D, et al. BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials[J]. Energy Environ Sci, 2014, 7(9): 2900–2924.

[24] 黄平, 游理, 梁星, 等. Se 替代 Te 对 BiCuTeO 电热输运性能的影响[J]. 物理学报, 2019, 68(7): 077201.
HUANG Ping, YOU Li, LIANG Xing, et al. Acta Phys Sin, 2019, 68(7): 077201.

[25] ZHANG D, BAI H C, LI Z L, et al. Multinary diamond-like chalcogenides for promising thermoelectric application[J]. Chin Phys B, 2018, 27(4): 047206

[26] 张宗委, 王心宇, 刘一杰, 等. 热电能源材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 288–305.
ZHANG Zongwei, WANG Xinyu, LIU Yijie, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 288–305.

[27] LIU R H, XI L L, LIU H L, et al. Ternary compound $CuInTe_2$: a promising thermoelectric material with diamond-like structure[J]. Chem Commun, 2012, 48(32): 3818–3820.

[28] SKOUG E J, CAIN J D, MORELLI D T. High thermoelectric figure of merit in the Cu_3SbSe_4-Cu_3SbS_4 solid solution[J]. Appl Phys Lett, 2011, 98(26): 261911.

[29] ZEIER W G, ZHU H, GIBBS Z M, et al. Band convergence in the non-cubic chalcopyrite compounds Cu_2MGeSe_4[J]. J Mater Chem C, 2014, 2(47): 10189–10194.

[30] LIU H L, SHI X, XU F F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics[J]. Nat Mater, 2012, 11(5): 422–425.

[31] ZHANG J Y, ZHU J H, YOU L, et al. Enhanced and stabilized n-type thermoelectric performance in α-CuAgSe by Ni doping[J]. Mater Today Phys, 2019, 10: 100095.

[32] QI X Y, CHEN J, GUO K, et al. Thermal stability of Ag_9GaSe_6 and its potential as a functionally graded thermoelectric material[J]. Chem Eng J, 2019, 374: 494–501.

[33] JIANG B, QIU P, CHEN H, et al. An argyrodite-type Ag_9GaSe_6 liquid-like material with ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance[J]. Chem Commun, 2017, 53(85): 11658–11661.

[34] JIANG B, QIU P, CHEN H, et al. Entropy optimized phase transitions and improved thermoelectric performance in n-type liquid-like Ag_9GaSe_6 materials[J]. Mater Today Phys, 2018, 5: 20–28.

[35] WU D, HUANG S Z, FENG D, et al. Revisiting $AgCrSe_2$ as a promising thermoelectric material[J]. Phys Chem Chem Phys, 2016, 18(34): 23872–23878.

[36] GASCOIN F, MAIGNAN A, Order-disorder transition in $AgCrSe_2$: a new route to efficient thermoelectrics[J]. Chem Mater, 2011, 23(10): 2510–2513.

[37] DAMAY F, PETIT S, ROLS S, et al. Localised Ag^+ vibrations at the origin of ultralow thermal conductivity in layered thermoelectric $AgCrSe_2$[J]. Sci Rep, 2016, 6: 23415.

[38] HE Y, DAY T, ZHANG T S, et al. High thermoelectric performance in non-toxic earth-abundant copper sulfide[J]. Adv Mater, 2014, 26(23): 3974–3978.

[39] LIU H L, YUAN X, LU P, et al. Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in $Cu_2Se_{1-x}I_x$[J]. Adv Mater, 2013, 25(45): 6607–6612.

[40] BROWN D R, DAY T, BORUP K A, et al. Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides[J]. APL Mater, 2013, 1(5): 052107.

[41] YOU L, LIU Y, LI X, et al. Boosting the thermoelectric performance of PbSe through dynamic doping and hierarchical phonon scattering[J]. Energy Environ Sci, 2018, 11(7): 1848–1858.

[42] ORTIZ B R, PENG W Y, GOMES L C, et al. Ultralow thermal conductivity in diamond-like semiconductors: Selective scattering of phonons from antisite defects[J]. Chem Mater, 2018, 30(10): 3395–3409.

[43] ZHANG D, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Improvement of thermoelectric properties of Cu_3SbSe_4 compound by In doping[J]. Mater Design, 2016, 98: 150–154.

[44] LIU M L, CHEN I W, HUANG F Q, et al. Improved thermoelectric properties of Cu-Doped quaternary chalcogenides of $Cu_2CdSnSe_4$[J]. Adv Mater, 2009, 21(37): 3808–3812.

[45] SHEN J W, ZHANG X Y, CHEN Z W, et al. Substitutional defects enhancing thermoelectric $CuGaTe_2$[J]. J Mater Chem A, 2017, 5(11): 5314–5320.

[46] LUO P F, YOU L, YANG J, et al. Effects of Mn substitution on thermoelectric properties of $CuIn_{1-x}Mn_xTe_2$[J]. Chin Phys B, 2017, 26(9): 097201

[47] 覃玉婷, 仇鹏飞, 史迅, 等. $CuInTe_{2-x}S_x$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15)固溶体的热电性能[J]. 无机材料学报, 2017, 32(11): 1171–1176.
QIN Yuting, QIU Pengfei, SHI Xun, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2017, 32(11): 1171–1176.

[48] DO D T, MAHANTI D. Theoretical study of defects Cu_3SbSe_4: Search for optimum dopants for enhancing thermoelectric properties[J]. J Alloys Compd, 2015, 625: 346–354.

[49] 陈萝娜, 刘叶烽, 张继业, 等. Ga 掺杂对 Cu_3SbSe_4 热电性能的影响[J]. 物理学报, 2017, 66(16): 167201.
CHEN Lina, LIU Yefeng, ZHANG Jiye, et al. Acta Phys Sin (in Chinese), 2017, 66(16): 167201.

[50] DELGADO G E, MORA A J, MARCANO G, et al. Crystal structure refinement of the semiconducting compound Cu_2SnSe_3 from X-ray powder diffraction data[J]. Mater Res Bull, 2003, 38(15): 1949–1955.

[51] FAN J, CARRILLO-CABRERA W, AKSELRUD L, et al. New monoclinic phase at the composition Cu_2SnSe_3 and its thermoelectric properties[J]. Inorg Chem, 2013, 52(19): 11067–11074.

[52] FAN J, LIU H L, SHI X Y, et al. Investigation of thermoelectric properties of $Cu_2Ga_xSn_{1-x}Se_3$ diamond-like compounds by hot pressing and spark plasma sintering[J]. Acta Mater, 2013, 61(11): 4297–4304.

[53] LI Y Y, LIU G H, CAO T F, et al. Enhanced thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 by (Ag,In)-Co-doping[J]. Adv Funct Mater, 2016, 26(33): 6025–6032.

[54] CHEN S Y, GONG X G, WALSH A, et al. Electronic structure and stability of quaternary chalcogenide semiconductors derived from cation cross-substitution of II-VI and I-III-VI2 compounds[J]. Phys Rev B, 2009, 79(16): 165211.

[55] SHI X Y, HUANG F Q, LIU M L, et al. Thermoelectric properties of tetrahedrally bonded wide-gap stannite compounds $Cu_2ZnSn_{1-x}In_xSe_4$[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(12): 122103.

[56] ZEIER W G, LALONDE A, GIBBS Z M, et al. Influence of a nano phase segregation on the thermoelectric properties of the p-type doped stannite compound $Cu_{2+x}Zn_{1-x}GeSe_4$[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(16): 7147–7154.

[57] WANG C C, CHEN S Y, YANG J H, et al. Design of I2-II-IV-VI4 semiconductors through element substitution: The thermodynamic

stability limit and chemical trend[J]. Chem Mater, 2014, 26(11): 3411–3417.

[58] XI L, ZHANG Y B, SHI X Y, et al. Chemical bonding, conductive network, and thermoelectric performance of the ternary semiconductors Cu_2SnX_3 (X =Se, S) from first principles[J]. Phys Rev B, 2012, 86(15): 155201.

[59] ZHANG Y, XI L L, WANG Y W, et al. Electronic properties of energy harvesting Cu-chalcogenides: p-d hybridization and d-electron localization[J]. Comp Mater Sci, 2015, 108: 239–249.

[60] ZHANG J W, SONG L R, MADSEN G K H, et al. Designing high-performance layered thermoelectric materials through orbital engineering[J]. Nat Commun, 2016, 7: 10892.

[61] ZHANG J, LIU R, CHENG N, et al. High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds[J]. Adv Mater, 2014, 26(23): 3848–3853.

[62] SLACK G A, Thermal conductivity of II-VI compounds and phonon scattering by Fe^{2+} impurities[J]. Phys Rev B, 1972, 6(10): 3791–3800.

[63] YAO J, TAKAS N J, SCHLIEFERT M L, et al. Thermoelectric properties of p-type $CuInSe_2$ chalcopyrites enhanced by introduction of manganese[J]. Phys Rev B, 2011, 84(7): 075203.

[64] DONG Y K, WANG H, NOLAS G S. Synthesis, crystal structure, and high temperature transport properties of p-type $Cu_2Zn_{1-x}Fe_xSnSe_4$[J]. Inorg Chem, 2013, 52(24): 14364–14367.

[65] CHETTY R, BALI A, FEMI O E, et al. Thermoelectric properties of In-doped $Cu_2ZnGeSe_4$[J]. J Electron Mater, 2015, 45(3): 1625–1632.

[66] CHETTY R, DADDA J, DE BOOR J, et al. The effect of Cu addition on the thermoelectric properties of $Cu_2CdGeSe_4$[J]. Intermetallics, 2015, 57: 156–162.

[67] CHEN Q, YAN Y, ZHAN H, et al. Enhanced thermoelectric performance of chalcogenide $Cu_2CdSnSe_4$ by ex-situ homogeneous nanoinclusions[J]. J Materiomics, 2016, 2(2): 179–186.

[68] LUO Y B, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Progressive regulation of electrical and thermal transport properties to high-performance $CuInTe_2$ thermoelectric materials[J]. Adv Energy Mater, 2016, 6(12): 1600007.

[69] QIN Y T, QIU P F, LIU R H, et al. Optimized thermoelectric properties in pseudocubic diamond-like $CuGaTe_2$ compounds[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(4): 1277–1289.

[70] SONG Q, QIU P, HAO F, et al. Quaternary pseudocubic $Cu_2TMSnSe_4$ (TM=Mn, Fe, Co) chalcopyrite thermoelectric materials[J]. Adv Electron Mater, 2016, 2(12): 1600312.

[71] XIE H Y, SU X L, ZHENG G, et al. Nonmagnetic In substituted $CuFe_{1-x}In_xS_2$ solid solution thermoelectric[J]. J Phys Chem C, 2016, 120(49): 27895–27902.

[72] ZHAO D G, WANG X Z, WU D. Enhanced thermoelectric properties of graphene/Cu_2SnSe_3 composites[J]. Crystals, 2017, 7(3): 71.

[73] PAN S, WANG C, ZHANG Q, et al. $A_2Cu_3In_3Te_8$ (A=Cd, Zn, Mn, Mg): A type of thermoelectric material with complex diamond-like structure and low lattice thermal conductivities[J]. ACS Appl Energy Mater, 2019, 2(12): 8956–8965.

[74] XI L, PAN S, LI X, et al. Discovery of high-performance thermoelectric chalcogenides through reliable high-throughput material screening[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(34): 10785–10793.

[75] PAVAN KUMAR V, GUILMEAU E, RAVEAU B, et al. A new wide band gap thermoelectric quaternary selenide $Cu_2MgSnSe_4$[J]. J Appl Phys, 2015, 118(15): 155101.

[76] WANG B, LI Y, ZHENG J, et al. Heterovalent substitution to Enrich electrical conductivity in $Cu_2CdSn_{1-x}Ga_xSe_4$ series for high thermoelectric performances[J]. Sci Rep, 2015, 5: 9365.

[77] QIU P, QIN Y, ZHANG Q, et al. Intrinsically high thermoelectric performance in $AgInSe_2$ n-type diamond-like compounds[J]. Adv Sci, 2018, 5(3): 1700727.

[78] YUSUFU A, KUROSAKI K, KOSUGA A, et al. Thermoelectric properties of $Ag_{1-x}GaTe_2$ with chalcopyrite structure[J]. Appl Phys Lett, 2011, 99(6): 061902.

[79] LIU M L, HUANG F Q, CHEN L D, et al. A wide-band-gap p-type thermoelectric material based on quaternary chalcogenides of Cu_2ZnSnQ_4 (Q=S,Se)[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(20): 202103.

[80] HUANG T, YAN Y, PENG K, et al. Enhanced thermoelectric performance in copper-deficient Cu_2GeSe_3[J]. J Alloys Compd, 2017, 723: 708–713.

[81] LI B, WANG H, KAWAKITA Y, et al. Liquid-like thermal conduction in intercalated layered crystalline solids[J]. Nat Mater, 2018, 17(3): 226–230.

[82] XIE L, WU D, YANG H L, et al. Direct atomic-scale observation of the Ag^+ diffusion structure in the quasi-2D “liquid-like” state of superionic thermoelectric $AgCrSe_2$[J]. J Mater Chem C, 2019, 7(30): 9263–9269.