

制备工艺对塑性热电材料 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 结构与性能的影响

刘今霄^{1,2}, 刘镇汉^{1,2}, 陈星宇^{1,2}, 周钲洋^{1,2},
仇鹏飞^{1,2}, 张家伟^{1,2}, 史 迅^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 作为一种具有良好塑性及热电性能的无机半导体材料, 在可穿戴电子设备领域具有潜在的应用价值。近期研究表明, 优化制备工艺(如退火处理)可显著提升其塑性, 而该性能与材料的相结构密切相关。本研究收集了退火前后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品在 110~700 K 温度范围内的高分辨率同步辐射粉末 X 射线衍射数据, 结合 Rietveld 结构精修、高分辨透射电子显微镜以及原子对分布函数技术, 详细分析了退火工艺对粉末样品的相组成与结构演变行为的影响。结果表明, 退火前 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品主要为非晶态, 仅含有少量结晶性很差的单斜相。在升温过程中, 材料逐渐结晶并首先出现单斜相, 随后转变为体心立方(bcc)与面心立方(fcc)共存的混合相; 降至室温后, 样品依然保持以 bcc 相为主的立方结晶/非晶混合态。退火处理后, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品在室温下即为立方结晶与少量非晶混合态, 且在升温过程中未观察到明显的相变行为。此外, 退火未对 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 块体样品的热电性能产生明显影响。本研究为进一步理解退火改善 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 材料的塑性提供了结构依据。

关 键 词: $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$; 热电材料; 同步辐射; 结构演变; 退火

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2026)07-0939-08

Influence of Preparation Processes on the Structure and Properties of the Ductile Thermoelectric Material $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$

LIU Jinxiao^{1,2}, LIU Zhenhan^{1,2}, CHEN Xingyu^{1,2}, ZHOU Zhengyang^{1,2},
QIU Pengfei^{1,2}, ZHANG Jiawei^{1,2}, SHI Xun^{1,2}

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ is an inorganic semiconductor with favorable ductility and thermoelectric performance, showing potential for applications in wearable electronics. Recent studies have indicated that optimization of preparation processes, such as annealing, can significantly enhance the ductility of the material, which is closely

收稿日期: 2026-01-13; 收到修改稿日期: 2026-03-14; 网络出版日期: 2026-03-18

基金项目: 国家自然科学基金(52302329); 上海市自然科学基金面上项目(23ZR1472800); 中国科学院上海分院“抢占制高点青年攀登计划”(CASSHB-QNPD-2023-003)

National Natural Science Foundation of China (52302329); Shanghai Natural Science Foundation General Program (23ZR1472800); Talent Plan of Shanghai Branch, Chinese Academy of Sciences (CASSHB-QNPD-2023-003)

作者简介: 刘今霄(2000—), 女, 硕士研究生. E-mail: liujinxiao23@mails.ucas.ac.cn

LIU Jinxiao (2000—), female, Master candidate. E-mail: liujinxiao23@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 张家伟, 研究员. E-mail: jiaweizhang@mail.sic.ac.cn; 史 迅, 研究员. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

ZHANG Jiawei, professor. E-mail: jiaweizhang@mail.sic.ac.cn; SHI Xun, professor. E-mail: xshi@mail.sic.ac.cn

related to its phase composition and crystal structure. In this work, high-resolution synchrotron radiation powder X-ray diffraction data of the $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ powder sample before and after annealing were collected over a temperature range of 110–700 K. By combining Rietveld structural refinement, high-resolution transmission electron microscopy, and atomic pair distribution function analysis, the influence of the annealing process on the phase composition and structural evolution behavior of the powder samples was investigated in detail. The results show that the pristine $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ powder is predominantly amorphous, containing only a small amount of poorly crystalline monoclinic phase. During heating, the material gradually crystallizes, first forming a monoclinic phase, which subsequently transforms into mixed body-centered cubic (bcc) and face-centered cubic (fcc) phases. After cooling back to room temperature, the sample remains in a mixed state of bcc-dominated cubic crystallinity and amorphous phase. In contrast, the annealed powder sample already exhibits a mixed cubic crystalline/amorphous state at room temperature, and no obvious phase transition behavior is observed during heating. Moreover, the thermoelectric properties of $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ bulk sample remain largely unaffected by the annealing process. This study provides structural insights for further understanding the annealing-induced improvement in ductility of $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ materials.

Key words: $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$; thermoelectric material; synchrotron radiation; structural evolution; annealing

可穿戴电子设备因其在健康监测^[1-2]、可穿戴传感^[3]及人造皮肤^[4]等领域的广泛应用而备受关注。热电材料作为一种清洁能源转换材料,能够实现热能与电能之间的直接可逆转换,因此成为开发自供电可穿戴系统的关键材料之一。随着电子器件日益趋向小型化与便携化^[5-6],热电材料常被加工成特定构型,这对材料的变形能力提出了更高要求。传统无机热电材料,如 GeTe ^[7-11]、 SiGe ^[12-14]和 PbTe ^[15-17],通常具有本征脆性,在压缩或弯曲应力下易发生断裂。有机热电材料虽具备优异塑性,但其电学性能较差、功率因子较低^[18-21],且变形通常局限于弹性范围,难以实现永久成型。因此,发展兼具优异热电性能与良好塑性变形能力的无机热电材料,一直是该领域的研究重点。

近年来,多种具有室温塑性变形能力和超大应变的无机材料被相继报道,包括 Ag_2S 多晶^[22]、 $\text{Mg}_3(\text{Sb}, \text{Bi})$ 多晶/单晶^[23-24]、 $\text{AgCu}(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ 多晶^[25-26]、 InSe 单晶^[27]、 SnSe_2 单晶^[28]、 GaSe 单晶^[29]、纳米 Si_3N_4 ^[30]、微柱 CsPbBr_3 ^[31]、转角层状氮化硼^[32]、 CrSiTe_3 单晶^[33]等。在这些材料中, Ag_2S 具有较大的禁带宽度(~ 1 eV),近室温区的电导率仅为 $10^{-1} \sim 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,这导致其热电性能较差。研究表明,通过 S 位固溶同族元素 Te 或 Se 可有效调节 Ag_2S 基化合物的能带结构,改变带隙,进而实现热电性能的优化^[34-35]。其中 $\text{Ag}_2\text{S}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x=0.3, 0.4, 0.5$) 兼具显著的室温塑性和良好的热电性能^[26, 36-38],以及独特的结晶/非晶混合态结构^[39],该结构下扩散的 Ag 离子

与 Te/S 阴离子连续键合的独特机制被认为是材料产生优异塑性的关键^[40]。

已有研究表明, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 具有复杂的相组成和结构演变行为,其塑性与相结构密切相关。在初始状态下, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 表现出良好的室温塑性,压缩应变达 25%,拉伸应变为 12.5%^[38],这一性能优于此前报道的 Ag_2S 多晶材料。经退火处理后, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 的塑性显著提升,压缩应变超过 80%^[39],拉伸应变可达 75.1%^[25]。此外,最新研究发现,受力后的 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 样品出现晶格非晶化现象,而退火处理能够使其结构恢复至晶态,样品重新结晶后仍具有优异塑性。通过多次退火-拉伸循环处理,样品拉伸率甚至可达到 100%^[40]。上述结果表明,相结构对 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 的力学性能起着决定性作用,退火处理通过调控其相结构显著提升了材料的塑性。因此,系统阐明退火前后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 材料的相组成与结构演变规律,将有助于进一步探索该材料的塑性微观机理。

本研究采用熔融法制备 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 样品,将得到的 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 铸锭研磨成粉末,并在 923 K 下退火 48 h,分别收集退火前后粉末样品 110~700 K 温度范围内的高分辨率同步辐射粉末 X 射线衍射 (SPXRD) 数据,以详细分析退火工艺对材料相组成与结构演变的影响;对不同温度下的 SPXRD 数据进行 Rietveld 精修,并结合高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 微观结构表征,以确定具体的物相组成与演化规律;在此基础上,探讨了退火处理对热电性

能的影响。本研究可为进一步探索该材料的塑性微观机理奠定结构基础。

1 实验方法

1.1 材料制备

采用熔融法制备 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 样品, 实验所用原料为高纯度元素 Ag (Alfa Aesar, 99.9%)、S (Alfa Aesar, 99.98%) 和 Te (Alfa Aesar, 99.9999%)。根据化学计量比精确称量各元素后, 将其装入石英管中。石英管在 10^{-3} Pa 真空环境下密封, 随后放置于熔融炉中, 在 10 h 内升温至 1273 K 并保温 12 h; 之后在 24 h 内缓慢冷却至 823 K, 并保温 72 h 以确保成分均匀; 随后在 26 h 内冷却至室温。将所得铸锭切割成型, 用于后续表征。部分切割后的样品研磨成粉末, 供进一步分析使用。切割后的铸锭块体及研磨后的粉末样品在 923 K、 10^{-3} Pa 真空环境下退火 48 h。

1.2 材料的物相表征

采用差示扫描量热仪(DSC, Netzsch 404F3)在氮气气氛下测量了 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品在 360~700 K 温度范围内的相变特征。通过场发射扫描电子显微镜(FESEM, ZEISS Supra 55)及配备的能量色散 X 射线谱仪(EDS, Oxford Horiba 250)表征抛光后块体样品的微观形貌与元素分布。采用透射电子显微镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20)表征粉末样品更加精细的微观结构。

1.3 同步辐射粉末 X 射线衍射和对分布函数

将熔融法制备的 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 铸锭研磨成粉末, 并将其分为两组进行对比研究: 一组为未经热处理的“退火前粉末样品”, 直接进行测试; 另一组则为经过退火处理后的“退火后粉末样品”。将两组粉末样品过筛至粒径小于 40 μm , 然后填充至直径为 0.2 mm 的石英毛细管中。为避免加热过程中样品氧化, 所有封装操作均在氩气气氛手套箱内完成。采用日本 SPing-8 同步辐射光源 BL44B2 光束线($\lambda=0.490027(0)$ Å)采集高分辨率 SPXRD 数据^[41], 该波长已通过 NIST LaB_6 标准样品校准。110、200 K 下的衍射数据使用低温设备采集, 而 300、400、500、600、700 K 及降温至 300 K 的衍射数据则使用高温设备采集。数据收集完毕后, 进行异常色散校正, 并采用 Jana2006 程序进行结构精修^[42]。背景模型采用手动选取的背景点, 通过十次 Chebyshev 多项式进行插值拟合。通过 Thompson-Cox-Hastings Pseudo-

Voigt 函数拟合峰形, 其中包含三个高斯参数(GW、GU 和 GV)及两个洛伦兹参数(LX 和 LY)^[43]。在 Rietveld 精修参数中, 对 Ag、Te 和 S 的原子位置和各向同性原子位移参数(ADPs)进行精修。

扣除直径 0.2 mm 的空石英毛细管背景, 使用 PDFgetX3 软件在 $Q_{\text{max}}=15 \text{ \AA}^{-1}$ 条件下对归一化结构因子 $S(Q)$ 进行傅里叶变换, 得到 X 射线原子对分布函数(PDF)^[44]。所得到的 $G(r)$ 图谱均基于对应晶胞模型, 借助 PDFgui 软件进行精修。仪器参数 $Q_{\text{damp}}=0.0010570 \text{ \AA}^{-1}$ 与 $Q_{\text{broad}}=0.0012627 \text{ \AA}^{-1}$ 通过使用 PDFgui 软件精修 NIST LaB_6 标准样品的 PDF 数据确定^[45]。

1.4 材料的热电性能表征

采用四探针法在 ZEM-3 设备(Ulvac-Riko, 日本)上同时测量块体样品的电导率和 Seebeck 系数, 测试范围 300~623 K。利用公式 $\kappa=DC_p d$ 计算热导率 κ , 其中热扩散系数 D 采用激光热导仪(LFA457, Netzsch)测量获得, 热容 C_p 利用杜隆-珀蒂定律估算得到, 块体样品的密度 d 通过阿基米德排水法测量得到。

2 结果与讨论

2.1 同步辐射数据收集与结构精修

退火前后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 块体样品的背散射电子(BSE)图像及 EDS 元素分布图见图 1。退火前后样品的 EDS 面扫描结果基本一致, Ag、Te、S 元素原子百分比分别为 67.4%、19.7%、12.9%(退火前)和 67.7%、19.6%、12.9%(退火后)。进一步对选定区域进行 EDS 点分析(补充材料图 S1、表 S1 和表 S2), 所得原子百分比分别为 67.4%、19.5%、13.1%(退火前)和 67.7%、19.5%、12.8%(退火后)。上述 EDS 面扫描与点分析结果共同表明退火处理未显著改变块体样品元素分布, Ag、Te 和 S 均保持良好均匀性, 未观察到元素局部富集或第二相析出现象。

为进一步研究退火前后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品的相组成与结构演变, 在 110~700 K 温度范围内采集了高分辨率 SPXRD 数据, 并在降温至 300 K 后复测, 结果如图 2(a, b)所示。图 2(a)显示, 经过研磨处理后, 退火前的 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品在低温阶段的衍射图谱呈现典型的非晶态特征, 没有任何结晶相结构的尖锐衍射峰, 仅存在三个衍射宽峰, 与单斜相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 及体心立方(bcc)相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 的最强衍射峰均有重叠^[46-47]。随着温度升高, 粉末样品逐

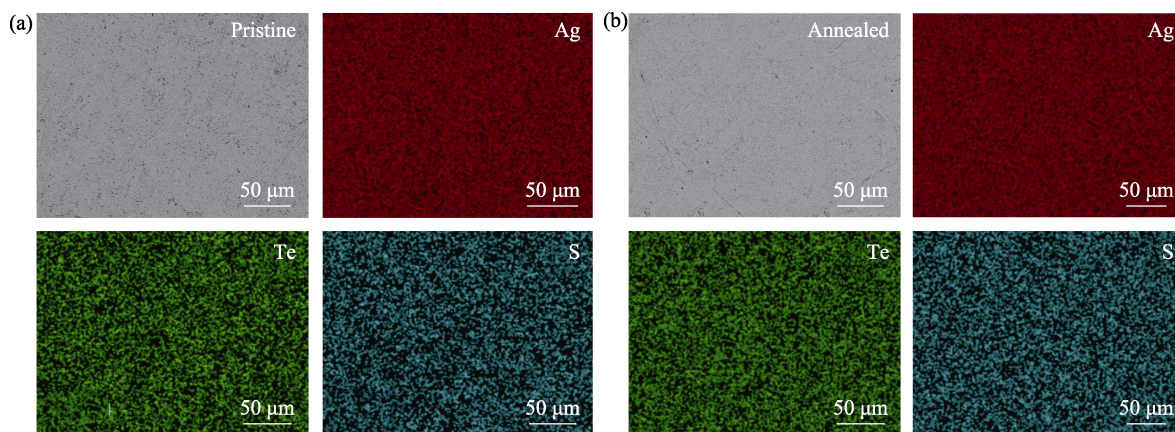


图 1 (a)退火前和(b)退火后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 块体样品的 BSE 图像, 以及 Ag、Te 和 S 的 EDS 元素分布图
Fig. 1 BSE images of (a) pristine and (b) annealed $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ bulk samples, along with EDS elemental distribution mappings of Ag, Te and S

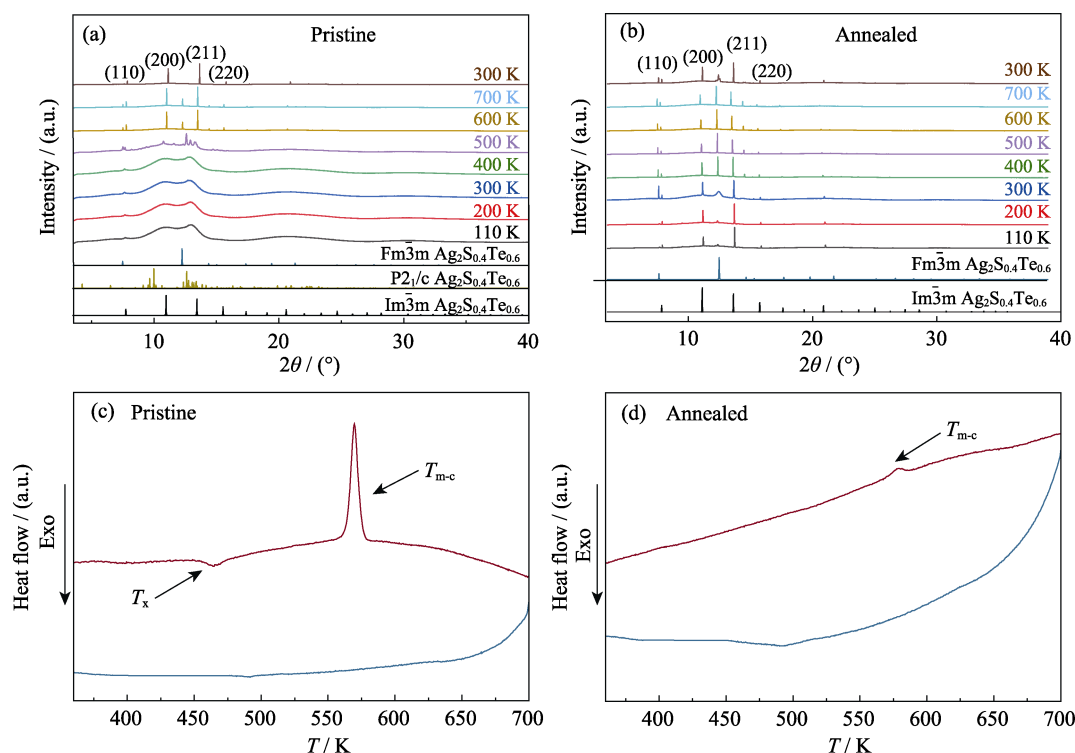


图 2 (a, c)退火前和(b, d)退火后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品的(a, b) SPXRD 图谱($\lambda=0.490027(0)$ Å)和(c, d) DSC 曲线
Fig. 2 (a, b) SPXRD patterns ($\lambda=0.490027(0)$ Å) and (c, d) DSC curves of (a, c) pristine and (b, d) annealed $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ powder samples

渐向结晶态转变: 在 500 K 时出现明显的单斜相衍射峰, 与单斜相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 的布拉格衍射位置吻合; 当温度升至 600~700 K 时, 单斜相逐渐转变为立方相; 降温至 300 K 后, 主衍射峰与空间群为 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 的 bcc 相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 固溶体的预期布拉格位置高度一致。此外, 在 600~700 K 的衍射图谱中, $2\theta \sim 7.5^\circ$ 、 12.2° 和 14.4° 附近出现的衍射峰可归属为空间群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 的面心立方(fcc)相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, 这些 fcc 相衍射峰强度在样品降至室温后显著减弱或消失。这是

源于经历降温过程后, 部分材料的高温 fcc 相重新转变为室温 bcc 相。

图 2(b)表明, 粉末样品经退火处理后, 其室温下的主晶相为 bcc 相, 并伴有少量 fcc 相。当温度升高至 400 K 时, 衍射图谱中同时出现 bcc 和 fcc 相的衍射峰, 且 fcc 相衍射峰强度明显增强; 降至室温后, fcc 相衍射峰强度有所减弱, 但未观察到明显的结构相变。

进一步对退火前后的粉末样品进行 DSC 分析。

如图 2(c)所示, 退火前粉末样品在 450 K 附近出现一个较宽的放热峰, 对应非晶到晶体的结晶化过程; 在 570 K 附近则出现一个吸热峰, 对应单斜相向立方相的转变, 这与文献报道的相变行为一致^[39]。结晶化过程在金属玻璃体系中常见, 源于原子排列随温度升高从无序向有序转变, 该结果与上述 SPXRD 数据相互印证。图 2(d)显示, 退火后粉末样品仅出现一个强度较弱且略向高温方向移动的吸热峰, 表明其中的非晶相含量已显著减少。

以单斜相 Ag_2Te 为初始模型, 采用 Jana2006 程序对 500 K 未退火样品的 SPXRD 数据进行 Rietveld 精修, 结果如图 3(a)所示。尽管非晶背景的存在导致拟合结果有一定偏差, 但衍射峰位置与单斜相布拉格衍射位置吻合良好, 可靠性因子 $R_p=3.67\%$ 、 $R_{wp}=5.30\%$ 。

为分析立方相结构特征, 分别采用 bcc 和 fcc Ag_2Te 模型对不同温度条件下的衍射数据进行 Rietveld 精修。以 bcc 相为初始模型, 采用 Jana2006 程序对 600 K 未退火样品、700 K 未退火样品、300 K

未退火样品(热循环后)、300 K 退火样品、300 K 退火样品(热循环后)的 SPXRD 数据进行 Rietveld 精修。为避免 fcc 相衍射峰对拟合结果造成干扰, 精修前已将 $2\theta \approx 7.5^\circ$ 、 12.2° 和 14.4° 附近的 fcc 相衍射峰排除, 如图 3(b~f)灰色条状区域所示。精修结果汇总于表 S3, 所有可靠性因子 R_p 均小于 2.50%, R_{wp} 均小于 4.50%。由于 S/Te 原子固溶效应的影响, 600 K 未退火样品与 700 K 未退火样品的 SPXRD 数据精修所得晶格参数 $a=b=c$ 分别为 5.1031(8) 和 5.1263(13) Å; 室温下, 300 K 未退火样品(热循环后)、300 K 退火样品和 300 K 退火样品(热循环后)的 SPXRD 数据精修所得晶格参数依次为 5.0481(6)、5.0420(2)、5.0536(10) Å。所有温度下, 样品晶格参数均小于 bcc 相 Ag_2Te 的晶格参数 5.3288(0) Å, 表明 S/Te 固溶引起了显著的晶格收缩。

类似地, 采用 fcc Ag_2Te 结构作为初始模型, 对 700 K 未退火样品、300 K 退火样品及 300 K 退火样品(热循环后)的 SPXRD 数据进行 Rietveld 精修。精修前对数据中的 bcc 相衍射峰予以移除, 如图 3(g~i)

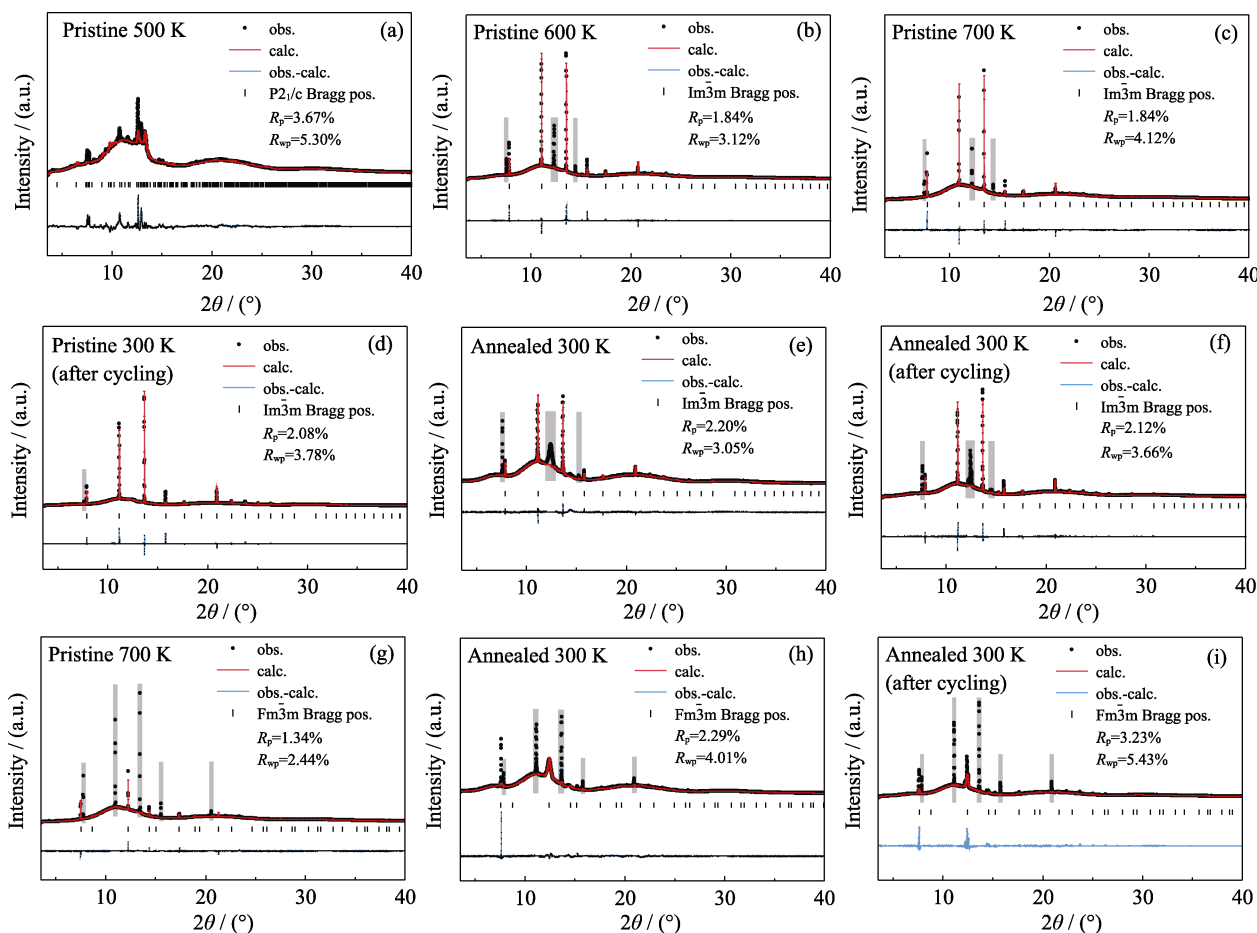


图 3 以(a)单斜 Ag_2Te 、(b~f) bcc Ag_2Te 和(g~i) fcc Ag_2Te 为模型, 样品 SPXRD 数据的 Rietveld 精修

Fig. 3 Rietveld refinement of SPXRD data of samples using (a) monoclinic Ag_2Te , (b-f) bcc Ag_2Te , and (g-i) fcc Ag_2Te as models

灰色条状区域所示。图 3(h, i) 中 $2\theta \approx 7.5^\circ$ 附近的衍射峰存在拟合偏差, 这可能与粉末样品的择优取向有关。精修结果详见表 S4, 所有拟合的可靠性因子 R_p 均小于 3.50%, R_{wp} 均小于 5.50%, 进一步验证了该结构模型的准确性。

2.2 材料微观结构表征

为深入分析 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品的微观结构, 采用 HRTEM 在室温下对退火前后的粉末样品进行观察。经过研磨处理后, 退火前粉末样品结晶性极差, 其 HRTEM 照片主要呈现非晶结构特征(图 4(a))。图 4(b) 展示了退火后粉末样品的 HRTEM 照片。在该区域可见清晰的晶格条纹, 表明样品中已形成结晶相, 测得晶面间距约为 3.58 Å, 与 bcc 相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 中(110)晶面的理论间距相符。值得注意的是, 尽管结晶区域已形成明显的晶格条纹, 但在结晶区域边缘仍可观察到缺乏晶格条纹的典型非晶结构。这一现象直观地呈现了非晶区与

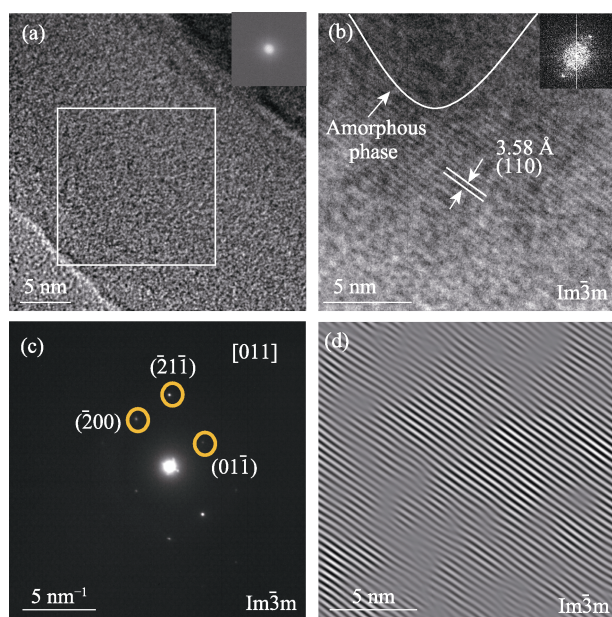


图 4 (a)退火前 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品的非晶区 HRTEM 照片(插图为白色方框区域对应的快速傅里叶变换(FFT)图像); (b)退火后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末样品的 HRTEM 照片(展示了 bcc 相结晶基质与非晶区, 插图为对应结晶区的 FFT 图像); (c, d)图(b)结晶区对应的(c) SAED 图案及(d) IFFT 图像

Fig. 4 (a) HRTEM image of amorphous region in the pristine $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ powder sample with inset showing the fast Fourier transform (FFT) image corresponding to area marked by the white square; (b) HRTEM image of the annealed $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ powder sample showing a crystalline matrix with a bcc structure embedded in an amorphous region with inset showing the FFT image of the crystalline area; (c) SAED pattern and (d) IFFT image corresponding to the crystalline region marked in panel Fig. (b)

结晶区在微观层面共存, 表明粉末样品在室温下处于立方晶相与非晶相的混合态。图 4(b) 结晶区所对应的选区电子衍射(SAED)图案及快速傅里叶逆变换(IFFT)图像分别如图 4(c, d) 所示。沿[011]晶带轴采集 SAED 图案(图 4(c)), 衍射斑点的排列符合 bcc 结构的对称性, 进一步证实了粉末样品中存在 bcc 相。

2.3 材料局域结构分析

为了揭示材料的局域化学键环境及原子的热振动行为, 本研究进一步开展了同步辐射 X 射线 PDF 分析, 以获取平均结构之外的局域结构演变信息。退火前后粉末样品在 2~40 Å 范围内随温度变化的 PDF 图谱详见补充材料图 S2(a, b)。基于晶胞结构模型分析, 2.5~3.6 Å 区间内的最强峰主要源于最近邻 Ag-Te、Ag-S 键的叠加贡献(图 S2(c, d)), 而 Te-Te、S-S 与 Te-S 原子对的峰强较低, 说明材料结构中 Ag 最近邻的 Te/S 配位相对较多, 而 Te/S 最近邻的 Te/S 配位相对较少。除此之外, PDF 中原子对的峰强还受到原子热振动、局域关联无序、材料晶粒尺寸等因素的影响。

通常情况下, 随着温度升高, 材料因热振动加剧及晶格膨胀作用会导致化学键键长增加。然而, 在 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 中, 与 Ag-Te 键对应的最强峰在升温过程中呈现峰宽逐渐增大并整体向低 r 方向移动的趋势, 表明 Ag-Te 键长随温度升高而缩短。这一反常现象可能与材料在升温过程中发生的结晶化行为及其伴随的复杂相变过程密切相关。进一步对比退火前粉末样品在初始 300 K 与一次热循环降温至 300 K 条件下的 PDF 数据可发现, Ag-Te 键对应的峰位在热循环后整体向高 r 值方向移动, 说明粉末样品由非晶态向有序晶态转变过程中, 短程 Ag-Te 键增长。以 bcc 及 fcc Ag_2Te 结构为基础模型, 对 700 K 条件下 2~30 Å 范围内的 PDF 数据进行拟合(图 S2(e)), 精修结果中 bcc 相与 fcc 相占比约为 95.84%、4.16%。由于银离子无序以及样品中可能残留一定比例非晶相, 拟合的可靠性因子 R_w 偏高(31.74%)。其余温度点的 PDF 拟合结果见图 S3。

此外, 本实验中的 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 样品主要表现出多相复合特征, PDF 数据是这些结构贡献的叠加投影, 定量解析该复杂体系的 PDF 数据非常困难, 有待将来进一步分析研究。

2.4 热电性能表征

退火后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 块体样品依然保持良好的热电性能。热电性能通过无量纲热电优值 $zT = S^2 \sigma T / \kappa$

进行评估, 其中 S 、 σ 、 T 、 κ 分别代表 Seebeck 系数、电导率、热力学温度和总热导率。 S 为负值, 表明 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 中的主导载流子为电子。300 K 时, 退火后块体样品的 $\sigma=8.36\times10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, $S=-76.46 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$; 而退火前块体样品的 $\sigma=7.32\times10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$, $S=-80.80 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ (图 5(a, b))。两种样品的电导率均随温度升高而下降, 呈现典型的简并半导体行为。基于测得的电导率与 Seebeck 系数, 计算得到功率因子($\text{PF}=S^2\sigma$)(图 5(c))。300 K 时, 退火后块体样品的 PF 为 $4.89 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。总热导率变化如图 5(d)所示。在 300~623 K 温度范围内, 退火后块体样品的 κ 为 $0.64\sim0.76 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 略高于退火前块体样品。基于实测的 S 、 σ 与 κ , 计算得到热电优值 zT 随温度

的变化关系(图 5(e))。在 300 K 时, 退火后块体样品的 zT 约为 0.23。

综上所述, 本实验中退火处理在改变 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 材料结构的同时并未对其热电性能产生明显影响, 分析该现象需考虑以下因素。块体样品在测试前的切割处理可能只导致其表面非晶化, 而内部仍保持结晶态。退火处理可能主要作用于块体表面非晶的有序化, 而块体内部结晶结构在退火过程中未发生明显改变, 其整体晶格结构及组分受退火的影响有限, 这可能是导致退火前后块体样品热电性能未出现明显变化的主要原因。在研磨等外力作用下这类材料的结晶性会显著降低, 因此基于粉末样品的结构演变结论在推广至块体体系时存在一定局限性。

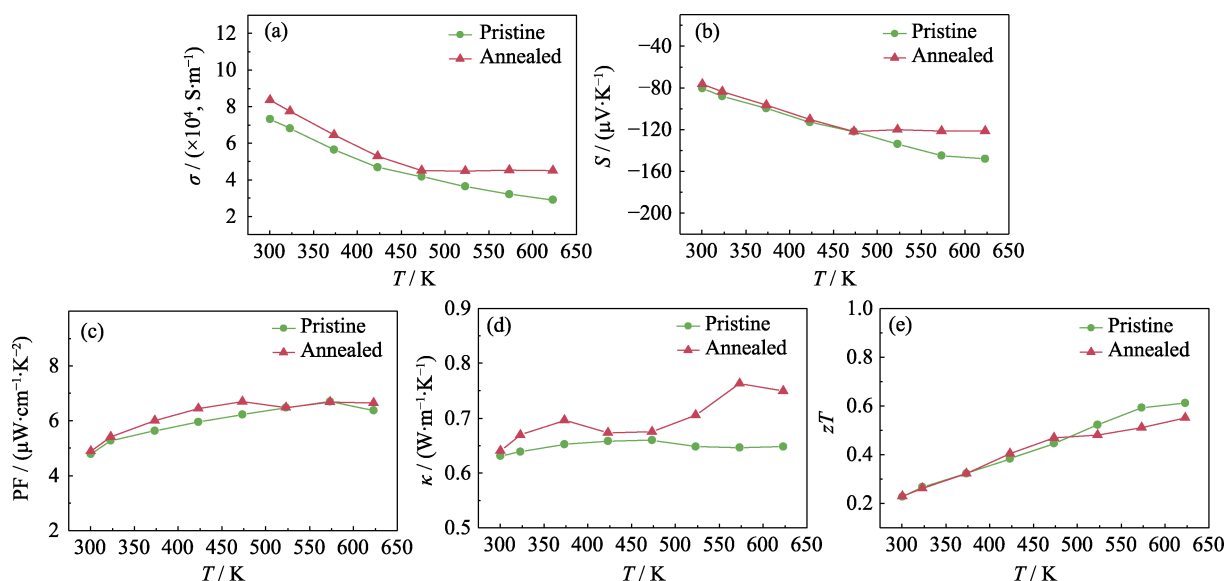


图 5 退火前后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 块体样品的(a)电导率、(b) Seebeck 系数、(c)功率因子、(d)总热导率及(e)热电优值 zT 随温度的变化曲线

Fig. 5 Temperature-dependent curves of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) power factor, (d) total thermal conductivity, and (e) thermoelectric figure of merit zT for pristine and annealed $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ bulk sample

3 结论

本研究通过高分辨率 SPXRD 详细分析了退火处理对 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末相组成与结构演变的影响。结果表明, 退火前粉末样品主要呈现非晶结构, 随着温度升高, 材料逐渐结晶并形成单斜相 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$, 进而转变为以 bcc 相与少量 fcc 相共存的立方相混合结构。降至室温后, 粉末样品仍保持以 bcc 相为主的立方结晶/非晶混合态。相比之下, 经退火处理的粉末样品在室温下已处于立方结晶/非晶混合态, 且在随后的升温过程中未发生明显的结构相变。HRTEM 结果进一步证实了退火后粉末样品中立方晶相与非晶基质共存的主要结构特征。此外, 退火

处理并未对块体 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 的热电性能产生明显影响。本研究为深入理解 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 体系的塑性机制提供了关键结构依据。对于块体样品内部的晶体结构演变, 今后还需借助中子衍射等穿透性表征手段进一步研究, 以便更全面地揭示退火对材料相结构的影响。

补充材料

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20260018> 查看

参考文献:

[1] LIM H R, KIM H S, QAZI R, *et al.* Advanced soft materials,

- sensor integrations, and applications of wearable flexible hybrid electronics in healthcare, energy, and environment. *Advanced Materials*, 2020, **32**(15): e1901924.
- [2] GUO C F, DING L M. Integration of soft electronics and biotissues. *The Innovation*, 2021, **2**(1): 100074.
 - [3] MENG B, TANG W, TOO Z H, *et al.* A transparent single-friction-surface triboelectric generator and self-powered touch sensor. *Energy & Environmental Science*, 2013, **6**(11): 3235.
 - [4] BOLAND C S, KHAN U, RYAN G, *et al.* Sensitive electro-mechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites. *Science*, 2016, **354**(6317): 1257.
 - [5] YANG Q Y, YANG S Q, QIU P F, *et al.* Flexible thermoelectrics based on ductile semiconductors. *Science*, 2022, **377**(6608): 854.
 - [6] HOU C Y, ZHU M F. Semiconductors flex thermoelectric power. *Science*, 2022, **377**(6608): 815.
 - [7] PERUMAL S, ROYCHOWDHURY S, BISWAS K. Reduction of thermal conductivity through nanostructuring enhances the thermoelectric figure of merit in $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, **3**(1): 125.
 - [8] PERUMAL S, SAMANTA M, GHOSH T, *et al.* Realization of high thermoelectric figure of merit in GeTe by complementary co-doping of Bi and In. *Joule*, 2019, **3**(10): 2565.
 - [9] BU Z L, ZHANG X Y, SHAN B, *et al.* Realizing a 14% single-leg thermoelectric efficiency in GeTe alloys. *Science Advances*, 2021, **7**(19): eabf2738.
 - [10] JIANG Y L, DONG J F, ZHUANG H L, *et al.* Evolution of defect structures leading to high ZT in GeTe-based thermoelectric materials. *Nature Communications*, 2022, **13**: 6087.
 - [11] XING T, ZHU C X, SONG Q F, *et al.* Ultralow lattice thermal conductivity and superhigh thermoelectric figure-of-merit in (Mg, Bi) Co-doped GeTe. *Advanced Materials*, 2021, **33**(17): 2008773.
 - [12] WANG J, LI J B, YU H Y, *et al.* Enhanced thermoelectric performance in n-type $\text{SrTiO}_3/\text{SiGe}$ composite. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(2): 2687.
 - [13] BASU R, SINGH A. High temperature Si-Ge alloy towards thermoelectric applications: a comprehensive review. *Materials Today Physics*, 2021, **21**: 100468.
 - [14] CHEN H B, ZHANG Z W, LIANG J S, *et al.* Phonon relaxation effect by regeneration of nano-inclusions in SiGe for ultralow thermal conductivity and enhanced thermoelectric performance. *Materials Today Physics*, 2024, **43**: 101405.
 - [15] JIANG Z X, LI E L, SHI R Z, *et al.* Effective nonstoichiometric strategy combined post-annealing process for boosting thermoelectric properties in n-type PbTe. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(15): 19048.
 - [16] MA B P, LI Y Q, ZHU L J, *et al.* Modulation doping promoted ultrahigh electron mobility and enhanced thermoelectric performance in PbTe. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **488**: 150647.
 - [17] CAO Y, BAI H, LI Z, *et al.* Zn-induced defect complexity for the high thermoelectric performance of n-type PbTe compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13**(36): 43134.
 - [18] CAO T Y, SHI X L, CHEN Z G. Advances in the design and assembly of flexible thermoelectric device. *Progress in Materials Science*, 2023, **131**: 101003.
 - [19] JUNG S J, SHIN J, LIM S S, *et al.* Porous organic filler for high efficiency of flexible thermoelectric generator. *Nano Energy*, 2021, **81**: 105604.
 - [20] ZHANG Q, SUN Y M, QIN Y K, *et al.* Two soluble polymers with lower ionization potentials: doping and thermoelectric properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(4): 1432.
 - [21] AÏCH R B, BLOUIN N, BOUCHARD A, *et al.* Electrical and thermoelectric properties of poly(2,7-carbazole) derivatives. *Chemistry of Materials*, 2009, **21**(4): 751.
 - [22] SHI X, CHEN H Y, HAO F, *et al.* Room-temperature ductile inorganic semiconductor. *Nature Materials*, 2018, **17**(5): 421.
 - [23] ZHAO P, XUE W H, ZHANG Y, *et al.* Plasticity in single-crystalline Mg_2Bi_2 thermoelectric material. *Nature*, 2024, **631**: 777.
 - [24] LI A R, WANG Y C, LI Y Z, *et al.* High performance magnesium-based plastic semiconductors for flexible thermoelectrics. *Nature Communications*, 2024, **15**: 5108.
 - [25] HU H P, WANG Y C, FU C Q, *et al.* Achieving metal-like malleability and ductility in $\text{Ag}_2\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ inorganic thermoelectric semiconductors with high mobility. *The Innovation*, 2022, **3**(6): 100341.
 - [26] YANG S Q, GAO Z Q, QIU P F, *et al.* Ductile $\text{Ag}_{20}\text{S}_7\text{Te}_3$ with excellent shape-conformability and high thermoelectric performance. *Advanced Materials*, 2021, **33**(10): 2007681.
 - [27] WEI T R, JIN M, WANG Y C, *et al.* Exceptional plasticity in the bulk single-crystalline van der Waals semiconductor InSe. *Science*, **369**(6503): 542.
 - [28] DENG T T, GAO Z Q, QIU P F, *et al.* High thermoelectric power factors in plastic/ductile bulk SnSe_2 -based crystals. *Advanced Materials*, 2024, **36**(5): 2304219.
 - [29] KUMAR V, CHANDRA S, SANTOSH R. First-principles calculations of the structural, electronic, elastic and optical properties of LiGaS_2 and LiGaSe_2 semiconductors under different pressures. *Journal of Electronic Materials*, 2018, **47**: 1223.
 - [30] ZHANG J, LIU G H, CUI W, *et al.* Plastic deformation in silicon nitride ceramics via bond switching at coherent interfaces. *Science*, 2022, **378**(6618): 371.
 - [31] LI X C, MENG Y, LI W P, *et al.* Multislip-enabled morphing of all-inorganic perovskites. *Nature Materials*, 2023, **22**(10): 1175.
 - [32] WU Y J, ZHANG Y, WANG X Y, *et al.* Twisted-layer boron nitride ceramic with high deformability and strength. *Nature*, 2024, **626**: 779.
 - [33] LUO J, CHEN J, GAO Z Q, *et al.* Ductile inorganic ferromagnetic semiconductor. *Advanced Materials*, 2026, **38**(4): e14083.
 - [34] LV S Y, LIU X Y, LI X H, *et al.* Electrochemical peeling few-layer SnSe_2 for high-performance ultrafast photonics. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(38): 43049.
 - [35] LIANG J S, WANG T, QIU P F, *et al.* Flexible thermoelectrics: from silver chalcogenides to full-inorganic devices. *Energy & Environmental Science*, 2019, **12**(10): 2983.
 - [36] CHEN H Y, SHAO C L, HUANG S J, *et al.* High-entropy cubic pseudo-ternary $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se}, \text{Te})$ materials with excellent ductility and thermoelectric performance. *Advanced Energy Materials*, 2024, **14**(10): 2303473.
 - [37] CHANG Y, LI Z L, LUO P F, *et al.* Room-temperature cubic $\text{Ag}_2\text{S}_{1-2x}\text{Se}_x\text{Te}_x$ with promising ductility and thermoelectric properties enabled by entropy engineering. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(12): 2310016.
 - [38] HE S Y, LI Y B, LIU L, *et al.* Semiconductor glass with superior flexibility and high room temperature thermoelectric performance. *Science Advances*, 2020, **6**(15): eaaz8423.
 - [39] WANG Y C, LI A R, HU H P, *et al.* Reversible room temperature brittle-plastic transition in $\text{Ag}_2\text{Te}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ inorganic thermoelectric semiconductor. *Advanced Functional Materials*, 2023, **33**(26): 2300189.
 - [40] WANG Y C, LI A R, HONG Y R, *et al.* Iterative sublattice amorphization facilitates exceptional processability in inorganic semiconductors. *Nature Materials*, 2025, **24**: 1545.
 - [41] KATO K, HIROSE R, TAKEMOTO M, *et al.* The RIKEN materials science beamline at SPring-8: towards visualization of electrostatic interaction. *AIP Conference Proceedings*, 2010, **1234**(1): 875.
 - [42] PETŘÍČEK V, DUŠEK M, PALATINUS L. Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 2014, **229**(5): 345.
 - [43] THOMPSON P, COX D E, HASTINGS J B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3 . *Journal of Applied Crystallography*, 1987, **20**(2): 79.
 - [44] TUCKER M G, KEEN D A, DOVE M T, *et al.* RMCProfile: reverse Monte Carlo for polycrystalline materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, **19**(33): 335218.
 - [45] FARROW C L, JUHAS P, LIU J W, *et al.* PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, **19**(33): 335219.
 - [46] LI Z L, ZHANG J Y, LIN C, *et al.* Origin of ductility in amorphous $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$. *Applied Physics Letters*, 2022, **120**(7): 073905.
 - [47] ZHONG S L, BAI H, LUO H, *et al.* Nature of thermal hysteresis of thermoelectric properties in $\text{Ag}_2\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$ compounds. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(1): 1148.

补充材料:

制备工艺对塑性热电材料 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 结构与性能的影响

刘今霄^{1,2}, 刘镇汉^{1,2}, 陈星宇^{1,2}, 周钲洋^{1,2},
仇鹏飞^{1,2}, 张家伟^{1,2}, 史 迅^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

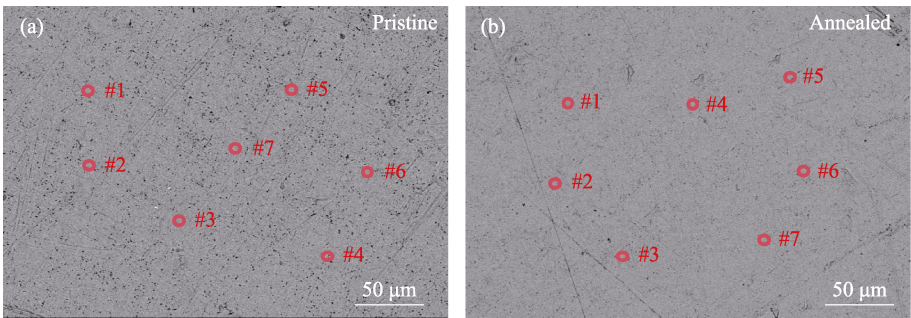


图 S1 (a)退火前及(b)退火后 $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 块体样品的 BSE 图像
Fig. S1 BSE images of the (a) pristine and (b) annealed $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ bulk samples
Red circles indicate the selected regions for EDS point analysis

表 S1 退火前块体样品指定检测点处元素分布的原子百分比

Table S1 Atomic percentages of the element distribution at the designated detection points in the pristine bulk sample

Point	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	Average
Ag/%	67.5	67.5	67.4	67.0	67.8	67.1	67.4	67.4
Te/%	19.5	19.7	19.7	19.6	19.6	19.3	19.4	19.5
S/%	13.0	12.8	12.9	13.3	12.6	13.6	13.2	13.1

表 S2 退火后块体样品指定检测点处元素分布的原子百分比

Table S2 Atomic percentages of the element distribution at the designated detection points in the annealed bulk sample

Point	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	Average
Ag/%	67.5	68.0	67.4	68.2	67.9	67.4	67.4	67.7
Te/%	19.5	19.3	19.7	19.0	19.5	19.8	19.9	19.5
S/%	13.0	12.7	12.9	12.8	12.6	12.8	12.7	12.8

表 S3 SPXRD 数据 bcc Ag₂Te 相的 Rietveld 精修
Table S3 Rietveld refinement of SPXRD data for the bcc Ag₂Te phase

Temperature		600 K (pristine)	700 K (pristine)	300 K (pristine, after cycling)	300 K (annealed)	300 K (annealed, after cycling)
No. of points		30052	30052	30057	30062	30059
No. of reflections		52	53	51	52	52
No. of parameters		15	16	16	16	16
$R_p/\%$		1.84	1.84	2.08	2.20	2.12
$R_{wp}/\%$		3.12	4.12	3.78	3.05	3.66
GOF		4.54	5.02	5.48	2.20	2.98
$a=b=c/\text{\AA}$		5.1031(8)	5.1263(13)	5.0481(6)	5.0420(2)	5.0536(10)
Volume/ $\text{\AA}^3$		132.8930(4)	134.7170(6)	128.6440(3)	128.1770(9)	129.0650(4)
$U_{iso}/\text{\AA}^2$	Ag1	0.2084(6)	0.2077(7)	0.1917(18)	0.1861(18)	0.1892(13)
	Te1	0.1068(7)	0.1102(13)	0.0887(7)	0.0944(15)	0.0955(9)
	S1	0.1068(7)	0.1102(13)	0.0887(7)	0.0944(15)	0.0955(9)
Occupancy	Ag1	0.3333	0.3333	0.3522(15)	0.3333	0.3461(12)
	Te1	0.6	0.6	0.6(6)	0.6	0.6
	S1	0.4	0.4	0.3999(6)	0.4	0.4

表 S4 SPXRD 数据 fcc Ag₂Te 相的 Rietveld 精修
Table S4 Rietveld refinement of the SPXRD data for the fcc Ag₂Te phase

Temperature		700 K (pristine)	300 K (annealed)	300 K (annealed, after cycling)
No. of points		30052	30062	30059
No. of reflections		58	62	58
No. of parameters		17	17	16
$R_p/\%$		1.34	2.29	3.23
$R_{wp}/\%$		2.44	4.01	5.43
GOF		2.87	3.13	4.42
$a=b=c/\text{\AA}$		6.4927(14)	6.4140(4)	6.3978(6)
Volume/ $\text{\AA}^3$		273.6970(10)	263.9000(3)	261.8700(4)
$U_{iso}/\text{\AA}^2$	Ag1	0.0546(4)	0.0547(3)	0.0550(4)
	Ag2	0.1926(4)	0.1800(3)	0.1795(4)
	Te1	0.1795(2)	0.1752(3)	0.1750(7)
	S1	0.1795(2)	0.1752(3)	0.1750(7)
Occupancy	Ag1	0.1345(6)	0.1330(2)	0.1435(3)
	Ag2	0.0703(6)	0.0766(2)	0.0613(3)
	Te1	0.6050(7)	0.6060(3)	0.6094(4)
	S1	0.3950(7)	0.3940(3)	0.3906(4)

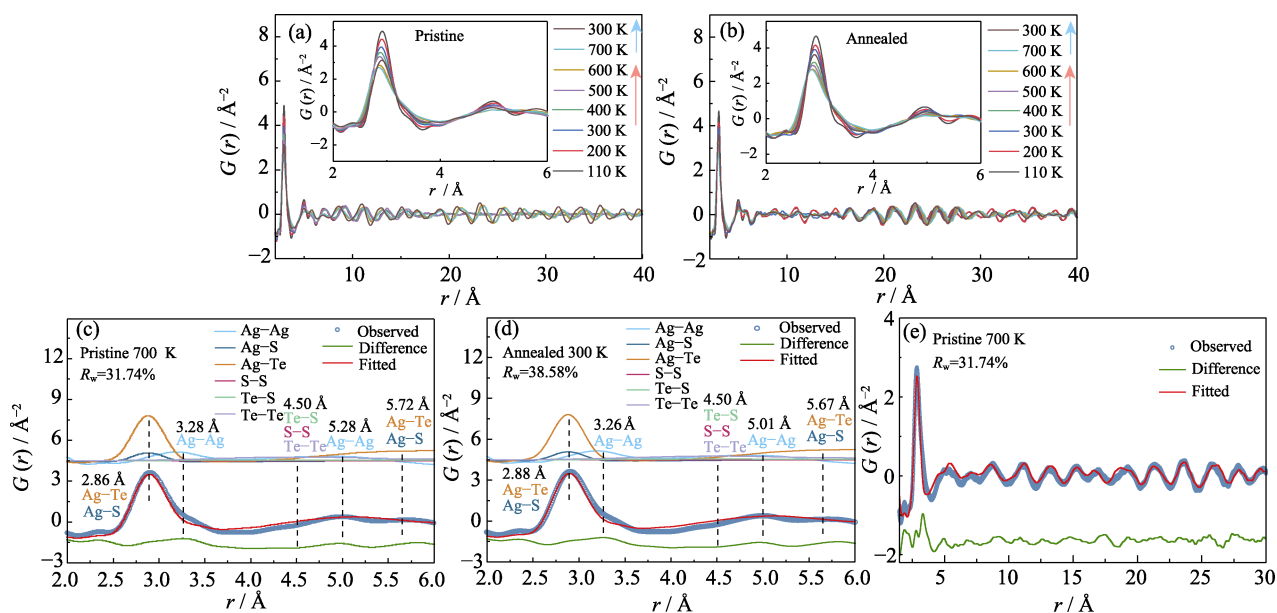


图 S2 (a)退火前和(b)退火后粉末样品在 2~40 Å 范围内不同温度下的 PDF 图谱(插图在 2~6 Å 短程范围内的 PDF 图谱); (c)退火前 700 K 和(d)退火后 300 K 粉末样品在 2~6 Å 范围内由 $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ 和 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 空间群平均结构拟合的同步辐射 X 射线 PDF 图谱, 以及不同原子对的 PDF 数据; (e) $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 退火前 700 K 在 2~30 Å 范围内的同步辐射 X 射线 PDF 图谱

Fig. S2 (a, b) PDF spectra at different temperatures for (a) pristine and (b) annealed powder samples in the range of 2~40 Å with inset showing the PDF spectra in the short range of 2~6 Å; (c, d) Synchrotron radiation X-ray PDF spectra of (c) pristine powder at 700 K and (d) annealed powder at 300 K in the range of 2~6 Å fitted with average structures from the $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ and $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ space groups, together with partial PDF data for different atomic pairs; (e) Synchrotron radiation X-ray PDF spectra for pristine $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ at 700 K in the range of 2~30 Å

Blue circles are fitted using the average structures of the $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ and $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ space groups, with the fitting model displayed as a red line and the difference curve as a green line (with offset shown below the data and fit)

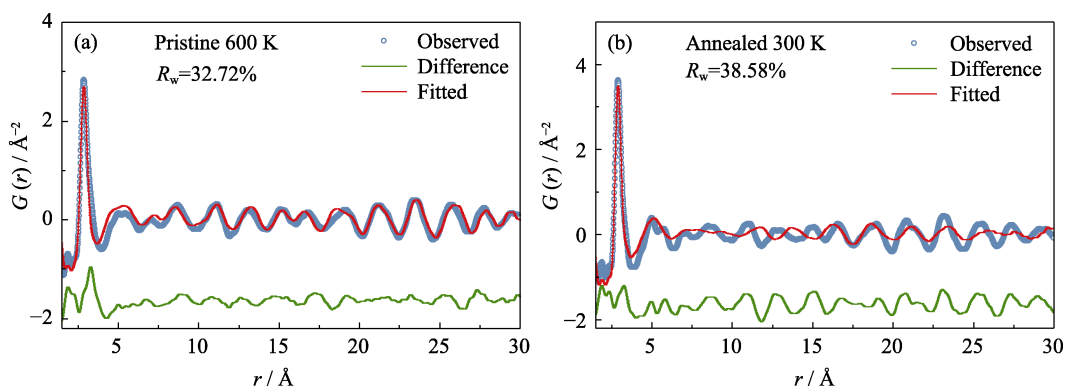


图 S3 (a)退火前 600 K 及(b)退火后 300 K $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ 粉末的同步辐射 X 射线 PDF 图谱

Fig. S3 Synchrotron radiation X-ray PDF patterns of $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Te}_{0.6}$ powder (a) before annealing at 600 K and (b) after annealing at 300 K