

SnSe 的制备方法、热电性能及潜在应用

冉宇通, 陈文锋, 朱宏伟*

清华大学材料学院, 北京 100084

摘要 硒化锡(SnSe)具有极低热导率、高功率因子和高热电优值,是一种性能优异的热电材料。SnSe 的热电性能与其结构和掺杂状态密切相关。从 SnSe 的基本特性出发,介绍了 SnSe 的典型制备方法,综述了 SnSe 的热电性能及光(热)电性能,讨论了 SnSe 在光伏、锂离子电池、柔性热电器件及相变存储器等领域的潜在应用,总结了目前 SnSe 研究中存在的问题,并对提高其低温热电性能的方法进行了展望。

关键词 材料; 半导体材料; 硒化锡; 热电性能; 光(热)电性能

中图分类号 O472+.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.0202015

1 引言

随着社会的迅速发展,传统化石能源日益枯竭,能源短缺和环境污染问题愈发严峻,人类对于清洁、高效能源的需求越来越迫切,大力发展新能源成为了当今社会的核心问题。如今,各种新型、可持续的能源不断涌现,如风能、太阳能、生物质能等。热能发电就是其中一个热门的新能源方向。热电(TE)发电机是一种基于热电效应(塞贝克效应和帕尔贴效应)的换能器件,转换效率与 TE 材料的热电优值(Z_T)成正比。 Z_T 值的定义为

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

式中: S 为 Seebeck 系数; σ 为电导率; T 为绝对温度; κ 为总热导率($\kappa = \kappa_e + \kappa_l$, κ_e 、 κ_l 分别为电子及晶格的热导率); S 、 σ 和 κ 相互耦合,共同调控 Z_T 值。适当调节能带结构可以增大 $S^2\sigma$ (功率因子 P_F),而加强声子散射可以减小 κ_l 。目前,碲化铋(Bi_2Te_3)和碲化铅(PbTe)分别是室温及室温以上区间中最佳的 TE 材料,但高成本和有毒元素 Bi 与 Pb 限制了其大规模应用。因此,寻找经济和环境友好的替代材料至关重要。

二维(2D)结构因其各向异性的特性而表现出类似于人工超晶格的性能,具有低热导率和高

Seebeck 系数^[1]。其中,SnSe 是一种正交结构的二维层状半导体,沿 a 轴分层堆积。SnSe 通常存在 Pnma 和 Cmcm 两种正交相结构,在 750 K 时发生从空间群 Pnma 到 Cmcm 的相变。低温 Pnma 相在 300 K 下具有间接带隙(E_g 的取值范围为 0.86 ~ 1 eV),相变后的高温 Cmcm 相具有直接带隙($E_g = 0.46$ eV)^[2-3]。2014 年,Zhao 等^[4]首次通过布里奇曼法制得单晶 SnSe,其 Z_T 值在 923 K 下高达 2.6。其他材料体系的 Z_T 最高值大多低于 SnSe,如块体方钴矿为 1.4^[5]、块体碲化银为 2.2^[6]、Bi-Sb-Te 合金为 1.4^[7]、块体 PbTe 为 1.5^[8]、 $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-}\delta$ 晶体为 1.48^[9]、块体 Cu_2Se 为 1.6^[10]。SnSe 的高 Z_T 值主要源于其高功率因子和超低热导率(973 K 下沿 a 轴的 κ 值仅为 $0.23 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,在所有的块体材料中最低)。SnSe 在低温下的热电性能与传统的热电材料相比仍有显著差距,因此提高 SnSe 在低温下的热电性能成为了研究热点。采用合适的制备工艺,结合掺杂等优化方法可以改善 SnSe 的热电性能。如掺 Na 的 p 型 SnSe 单晶在 773 K 的 Z_T 值可达 2.0^[11],采用温度梯度技术制备的掺 Bi 的 n 型 SnSe 单晶的 Z_T 值可达 2.2^[12]。

由于 SnSe 单晶的力学性能较差,晶体生长条件严格,且生产成本低,多晶 SnSe 受到了更多关

收稿日期: 2020-08-11; 修回日期: 2020-10-13; 录用日期: 2020-11-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB1104300)

*E-mail: hongweizhu@tsinghua.edu.cn

注。采用熔融和热压的方法制备出的多晶 SnSe 在 873 K 下的 Z_T 值可达 1.1^[13]；冷压法制备的多晶 SnSe 在 550 K 的较低温度下的 Z_T 值为 0.54^[14]；在各类掺杂的多晶 SnSe 中，掺 Ag 多晶 SnSe 的 Z_T 值最高，为 1.3(773 K)^[15]。掺杂后多晶 SnSe 的 Z_T 值多在 0.5~1.3 范围内，仍比单晶小得多^[16-17]。通过调控合适的载流子浓度和降低 κ_1 ，有望进一步提高多晶 SnSe 的 Z_T 值。

实验和理论研究表明，制备条件对 SnSe 晶体结构与性能的调控至关重要^[18-19]。传统的多晶 SnSe 的制备方法，如火花等离子烧结 (SPS) 和热压 (HP) 等，无法控制 SnSe 的形貌，难以在多晶 SnSe 中实现优异的热电性能。与传统的熔融和机械合金化路线相比，溶液法具有独特的优势，如易于调控形貌以实现明显的各向异性^[20]、具有高掺杂溶解度以调节载流子浓度^[21-22]，且具有密集的局部晶格缺陷以降低 κ_1 ^[21-22]。此外，特殊掺杂行为^[22-23] 和独特的空位协同作用^[20, 23-24] 也可以有效调控热电参数。因此，采用液相法合成的 SnSe 有望具有更高的热电性能^[18]。SnSe 薄膜的生长方法则包括化学气相沉积^[25]、喷雾热解^[26]、闪蒸^[27]、磁控溅射^[28]、热蒸镀^[29]、脉冲激光沉积技术^[30]、分子束外延^[31] 等，不同方法制备的薄膜表现出不同的特性。

多晶 SnSe 在众多领域，如存储器开关器件、锂电池电极材料、传感器、激光材料、相变存储器以及光电和光伏器件等，都得到了广泛的研究^[25-26]。近年来，研究人员也尝试将 SnSe 与柔性材料复合制成自供电的可穿戴电子器件，挖掘了其在可穿戴器件领域的应用可能^[32]。

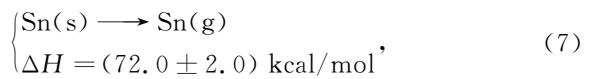
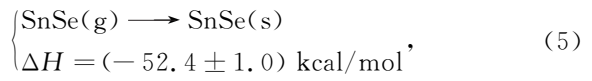
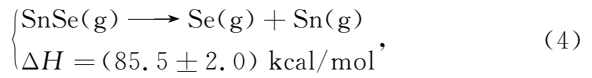
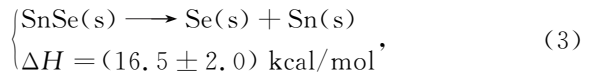
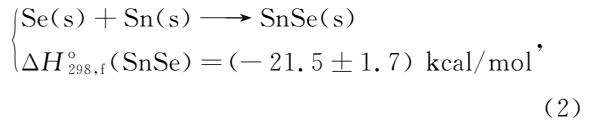
本文首先介绍 SnSe 的基本结构和特性，随后详细讨论 SnSe 单晶、多晶和薄膜的典型制备技术，总结不同产物的热电性能并分析提高其热电性能的方法。侧重介绍 SnSe 在光伏、锂离子电池、柔性器件及相变存储器等领域的应用。最后讨论了目前 SnSe 研究中仍存在的问题及未来研究的发展方向。

2 基本性质

2.1 热力学

为了获得稳定的 SnSe 相，首先对 SnSe 的生长热力学进行分析。SnSe 的摩尔质量为 197.67 g/mol，室温下理论密度为 6.179 g/cm³，熔点为 1134 K。Sn 可以直接与 Se 反应生成稳定的 SnSe 化合物。根据 SnSe 的质谱分析结果和反应焓^[33]，计算得到 Sn、Se 和 SnSe 之间的基本反应式与对应的焓

变^[33-34]：



式中：s 表示固态；g 表示气态； $\Delta H_{298,f}^{\circ}$ 表示标准状态下的焓变， ΔH 表示焓变，二者的单位为 kcal/mol，其中 1 kcal=4.1868 kJ。

图 1 是 Sn-Se 的二元相图^[35]，Sn-SnSe 区域存在液相混溶间隙区、偏晶反应区和共晶反应区。而在 SnSe-SnSe₂ 和 SnSe₂-Se 区域则发生共晶反应，分别生成 Sn+SnSe 和 Se+SnSe₂。SnSe 有两个稳定的中间相，分别为 α -SnSe (低温) 和 β -SnSe (高温)。由相图可知，熔融是一种重要而简便的 SnSe 制备方法^[16]。为获得高纯、稳定的 SnSe 化合物，熔融温度选择在 1134 K (熔点) 以上。烧结温度则通常控制在 800~1105 K 之间，以获得高密度且结构稳定的多晶 SnSe，所得产物通常为 β -SnSe^[20]。在溶液中，不同的温度、压力会生成不同的 SnSe 相，因而需调控合适的温度与压力以获得纯 SnSe，从而避免产生 Se 或 SnSe₂^[36]。

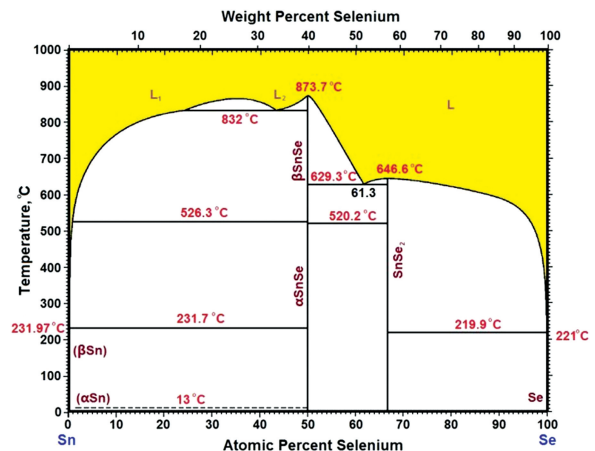


图 1 Sn-Se 二元相图^[35]

Fig. 1 Sn-Se binary phase diagram^[35]

2.2 晶体结构

如图 2 所示,低温下 SnSe 呈层状正交结构,空间群为 Pnma,晶格常数 $a = 1.149 \times 10^{-9}$ m, $b = 4.440 \times 10^{-10}$ m, $c = 4.150 \times 10^{-10}$ m^[37]。SnSe 层内通过强 Se-Sn 共价键结合,层间通过弱范德瓦耳斯力沿 a 轴方向堆叠,形成的层状结构表现出非谐性和各向异性键合的特性,导致晶格热导率极低,进而产生较高的热电优值^[4]。Sn 原子在 a 轴方向上略微偏离 Se 原子所处的平面^[38],因此 Sn

和 Se 原子间的键沿 b - c 平面呈锯齿形,如图 2(c) 所示。图 2(d) 是沿 a - c 平面的 SnSe 结构图,其中每个方框为一个正交晶胞,每两层原子构成单层 SnSe 结构。由图 2(d) 可知,晶体沿 (100) 面解理,因而通过溶液法生长的 SnSe 单晶多呈板状或带状结构。沿 [211] 和 [121] 方向的晶体结构如图 2(e) 所示。对于低温相和高温相, $(1\bar{1}\bar{1})$ 和 $(\bar{1}01)$ 面间的夹角分别为 86.18° 和 89.89° , 由此可以区分 α 、 β 两相。

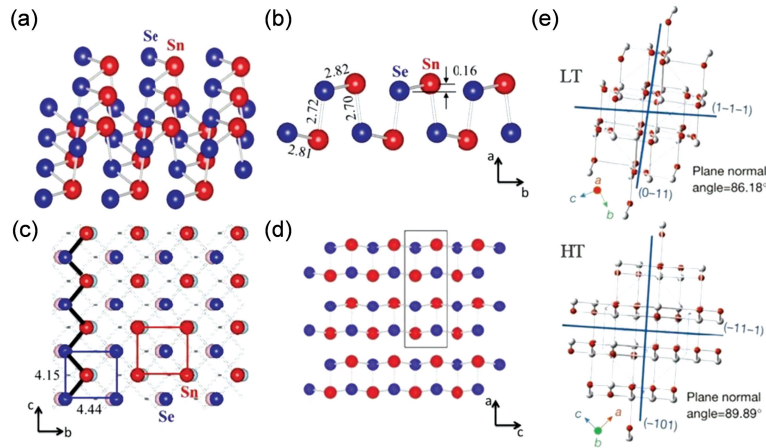


图 2 SnSe 晶体结构示意图^[4, 37]。(a) 单层 SnSe 的结构图; (b) a - b 平面结构图; (c) c - b 平面结构图; (d) a - c 平面结构图; (e) Pnma 和 Cmcm 相的晶体结构

Fig. 2 Schematic diagrams of SnSe crystal structure^[4, 37]. (a) Structural diagram of single-layer SnSe; (b) structural diagram of a - b plane; (c) structural diagram of c - d plane; (d) structural diagram of a - c plane; (e) crystal structures of Pnma and Cmcm phases

近年来, SnSe 的其他结构逐渐得到了更多关注, 如 π 相和岩盐相, 二者均属立方晶系。 π 相 SnSe 的晶格常数为 1.197×10^{-9} m, 每个晶胞由 32 个 Sn 原子和 32 个 Se 原子组成, 晶体结构不具有中心对称性^[39-40]。岩盐相 SnSe 的晶体结构则与 NaCl 相同, 空间群为 $Fm\bar{3}m$, 晶格常数约为 4.28×10^{-10} m^[31]。较高的空间对称性使岩盐相 SnSe 成为一种拓扑晶体绝缘体 (TCI)。新的立方相结构为 SnSe 带来了更多新奇的特性, 展现出了更多的应用潜力。

2.3 电子结构

SnSe 优异的热电性能与其独特的能带结构密切相关。图 3 显示了低温和高温相 SnSe 的能带结构和态密度 (DOS)^[41], 其中导带由 Sn 原子的 p 轨道占据, 价带由 Se 原子的 p 轨道占据^[19, 37]。低温 Pnma 相的间接带隙为 0.829 eV, 高温 Cmcm 相的直接带隙为 0.464 eV。相变后带隙的减小主要源于 Sn 和 Se 原子位置的变化^[42]。如图 3(a) 所示, Pnma 相的价带顶 (VBM) 位于第一布里渊区的 Γ -Y

方向^[2], 具有较小的局部 VBM (约 1 meV), 导带底 (CBM) 位于 Γ -X 方向。沿第一布里渊区 X-A 方向, Cmcm 相的 CBM 和 VBM 位于同一位置, 形成直接带隙。局部 VBM 和 CBM 分别位于 VBM 下方 0.031 eV 处和沿 Γ -H 和 X- H_1 方向的 CBM 上方 0.070 eV 处。两相能带的有效质量也有较大差异, 对于 Pnma 相, a 、 b 和 c 轴方向的 VBM 的有效质量分别为 0.74、0.31 和 0.16, CBM 的有效质量分别为 2.40、0.11 和 0.15。而对于 Cmcm 相, a 、 b 和 c 轴的 VBM 的有效质量分别为 0.34、0.04 和 0.09, CBM 的有效质量分别为 3.07、0.04 和 0.10。SnSe 的层状结构使两相的有效质量均表现出显著的各向异性, 沿 a 轴值最高, 因此 SnSe 的电学性质也是强各向异性的。由图 3(b) 可知, 电子的有效质量小于空穴的有效质量, 同时 a 轴方向的 CBM 的有效质量大于 VBM。

不同于 α 、 β 与 π 相 SnSe 的经典能带结构, 岩盐相 SnSe 的能带结构表现出显著的 TCI 特性, 具有

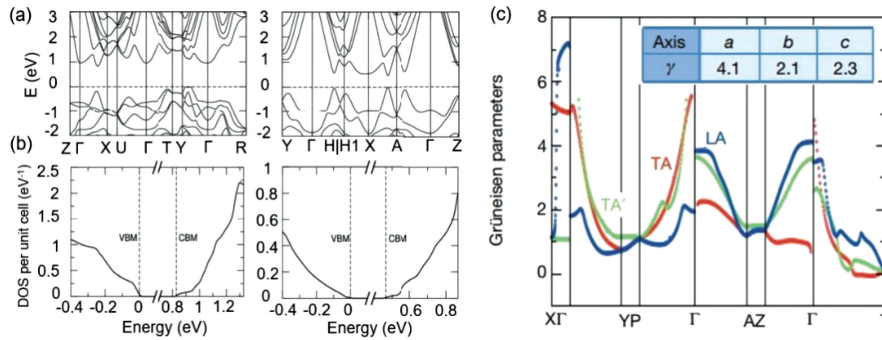


图 3 SnSe 的能带结构。(a) SnSe 的 Pnma 相(左)和 Cmc21 相(右)的能带结构^[2]; (b) SnSe 的 Pnma 相(左)和 Cmc21 相(右)的态密度^[2]; (c) 沿 a 、 b 和 c 轴的平均 Grüneisen 参数^[4]

Fig. 3 Energy band structures of SnSe. (a) Energy band structures of Pnma phase (left) and Cmc21 phase (right) of SnSe^[2]; (b) density of states of Pnma phase (left) and Cmc21 phase (right) of SnSe^[2]; (c) average Grüneisen parameters along a , b , and c axes^[4]

能带交叉的表面态。图 4 是通过角分辨光电子能谱 (ARPES) 测量和第一性原理计算得到的岩盐相 SnSe 能带结构^[31]。SnSe(111) 面的拓扑表面态包含 4 个狄拉克锥(一个 $\bar{\Gamma}$ 点和三个 \bar{M} 点), 分别分布于布里渊区中的 4 个时间反不变点处。图 4(a)、(c) 分别为 16 nm 岩盐相 SnSe 薄膜近 $\bar{\Gamma}$ 点和近 \bar{M} 点的 ARPES, 与理论计算得到的结果[图 4(b)、(d)]一致。

在 $\bar{\Gamma}$ 点附近, 可观察到费米能级下方 0.1 eV 处的能带交叉与相应的狄拉克锥结构[图 4(e)、(f)]。狄拉克点位于费米能级下方, 表明此表面态为电子掺杂。由图 4(i) 可知, 狄拉克点附近的实空间电荷分布主要集中于薄膜的两表面, 且狄拉克锥位于体带隙内部, 因此狄拉克锥是 SnSe 的表面态, \bar{M} 点处也有类似的表面态狄拉克锥[图 4(g)、(h)]。与 $\bar{\Gamma}$ 点相比, \bar{M} 点

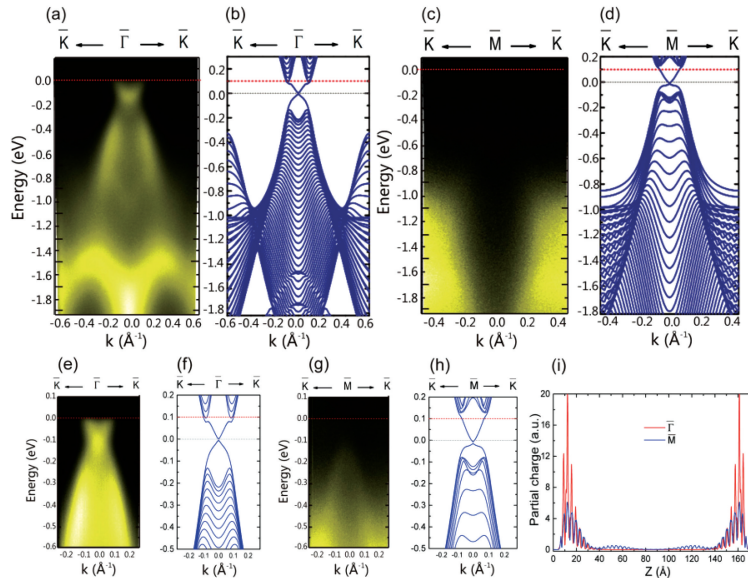


图 4 16 nm 厚岩盐相 SnSe(111) 薄膜的能带结构^[31]。(a) ARPES 和 (b) 第一性原理计算获得的 $\bar{\Gamma}$ 点附近的能带结构; (c) ARPES 和 (d) 第一性原理计算获得的 \bar{M} 点附近的能带结构; (e) ARPES 和 (f) 第一性原理计算获得的 $\bar{\Gamma}$ 点费米能级附近的能带结构; (g) ARPES 和 (h) 第一性原理计算获得的 \bar{M} 点费米能级附近的能带结构; (i) $\bar{\Gamma}$ 与 \bar{M} 点处狄拉克点的实空间局部电荷分布

Fig. 4 Energy band structures of rock salt SnSe (111) film with thickness of 16 nm^[31]. Energy band structures around $\bar{\Gamma}$ point obtained by (a) ARPES and (b) first-principles calculations; energy band structures around \bar{M} point obtained by (c) ARPES and (d) first-principles calculations; energy band structures around $\bar{\Gamma}$ point obtained by (e) ARPES and (f) first-principles calculations; energy band structures around \bar{M} point obtained by (g) ARPES and (h) first-principles calculations; (i) real space partial charge distributions of states of Dirac points at $\bar{\Gamma}$ and \bar{M} points

在狄拉克点上方的能带难以被观察到。结合实空间的电荷分布,可以发现 \bar{M} 点处的表面态更深入体态中,因此表现出更多的体能带特性;同时,狄拉克点上方的表面态能带也含有更多的体能带组分,因而在实验所用的光子能量下可获得较弱的光电子信号。

2.4 载流子浓度特性

载流子浓度对材料的热电性能有着显著的影响。为了更直观地研究载流子浓度的影响因素并据此调控材料性能,可采用如下两种简化模型:Kane 能带(KB)模型^[43-45]与抛物线能带(SPB)模型^[45-47]。

KB 模型假定化学掺杂引起的费米能级变化不改变能带的结构,即认为能带具有刚性结构。此外,KB 模型认为载流子主要被非极化的声学声子散射,这与大部分高温热体中观察到的情况相吻合。进一步将 KB 模型与形变势散射理论及能带的非抛物线型结构相结合,得到以下参数的表达式。

霍尔载流子浓度为

$$n_H = \frac{1}{R_H e} = \frac{N_v (2m_b^* k_b T)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3 A} F_0^{3/2}, \quad (8)$$

式中: R_H 为霍尔系数; N_v 为能带简并度; m_b^* 为能带质量; k_b 为玻尔兹曼常数; \hbar 为约化普朗克常量; e 为电子电荷量; T 为热力学温度; F_k^m 为类似于费米积分的一个积分式,可写为

$$F_k^m = \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon}\right) \epsilon^n (\epsilon + \alpha \epsilon^2)^m [(1 + 2\alpha \epsilon)^2 + 2]^{k/2} d\epsilon, \quad (9)$$

式中: f 为费米分布; ϵ 为电子态的约化能量; α 为表征能带非抛物线性程度的参数, $\alpha = k_b T / E_g$, E_g 为带隙。(8)式中 A 为霍尔因子,可表示为

$$A = \frac{3K(K+2)}{(2K+1)^2} \frac{F_{-4}^{1/2} F_0^{3/2}}{F_{-2}^1}, \quad (10)$$

注意到椭球型费米面的可能作用,(10)式中考虑了椭球型能带纵向与横向的有效质量分量(m_{\parallel}^* 、 m_{\perp}^*)之比,引入系数 $K = m_{\parallel}^* / m_{\perp}^*$ 。

霍尔迁移率为

$$\mu_H = A \frac{3^0 F_{-2}^1}{F_0^{3/2}} \frac{2\pi \hbar^4 e C_1}{m_1^* (2m_b^* k_b T)^{3/2} E_{\text{def}}^2}, \quad (11)$$

式中: m_1^* 为惯性质量; m_b^* 为能带质量; C_1 为纵向平均弹性模量; E_{def} 为形变势能系数。

塞贝克系数为

$$S = \frac{k_b}{e} \left(\frac{F_{-2}^1}{F_{-2}^1} - \xi \right), \quad (12)$$

式中: ξ 为约化费米能级, $\xi = E_f / (k_b T)$ 。

联立(8)、(11)、(12)式,可得材料的 P_F 与 Z_T 分别为

$$P_F = \frac{2N_v \hbar k_b^2 C_1}{\pi m_1^* E_{\text{def}}^2} \left(\frac{F_{-2}^1}{F_{-2}^1} - \xi \right)^2 F_{-2}^1, \quad (13)$$

$$Z_T = \frac{\left(\frac{F_{-2}^1}{F_{-2}^1} - \xi \right)^2}{\left[\frac{F_{-2}^1}{F_{-2}^1} - \left(\frac{F_{-2}^1}{F_{-2}^1} \right)^2 \right] + \frac{1}{3^0 F_{-2}^1 B}}, \quad (14)$$

式中: $B = \frac{2N_v \hbar k_b^2 C_1 T}{3\pi m_1^* E_{\text{def}}^2 \kappa_L}$ 。

KB 模型可以较好地解释一系列材料的热电输运过程,并用于调控、预测材料的热电性能。例如,通过提高能带简并度 N_v 、减小惯性质量 m_1^* 及开发低形变势能系数材料等方法,可以提升材料的热电性能。虽然 KB 模型对载流子浓度的预测准确度较高,但其复杂度较高,限制条件与计算参数众多,因而其应用受限。相比而言,SPB 模型更为常用。SPB 模型认为,当价带、导带间相互作用较弱时,能带结构可视为抛物线型,载流子散射的主要机理仍为声学声子散射,由此可得:

霍尔迁移率为

$$\mu_H = \frac{\pi \hbar^4 e C_1}{\sqrt{2} (m^*)^{5/2} (k_b T)^{3/2} E_{\text{def}}^2} \times \frac{(2r+3/2) F_{(2r+1/2)}(\xi)}{(r+3/2)^2 F_{(r+1/2)}(\xi)}, \quad (15)$$

式中: r 为载流子散射因子; m^* 为态密度有效质量。

塞贝克系数为

$$S(\xi) = \frac{k_b}{e} \left[\frac{(r+5/2) F_{(r+3/2)}(\xi)}{(r+3/2) F_{(r+1/2)}(\xi)} - \xi \right]. \quad (16)$$

霍尔载流子浓度为

$$n_H = \frac{1}{R_H e} = \frac{(2m^* k_b T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} \times \frac{(r+3/2)^2 F_{(r+1/2)}^2(\xi)}{(2r+3/2) F_{(2r+1/2)}(\xi)}. \quad (17)$$

费米积分 $F_i(\xi)$ 可表示为

$$F_i(\xi) = \int_{i=0}^\infty \frac{x^i dx}{1 + e^{x-\xi}}. \quad (18)$$

Shi 等^[23] 根据 SPB 模型计算了 823 K 下 p 型 SnSe 的 P_F 、 Z_T 值及热导率与空穴浓度之间的关系,结果如图 5(a) 所示,其中晶格热导率固定取 $0.4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当载流子浓度为 $3.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时, Z_T 值达到极大值(1.4)。如图 5(b) 所示,进一步减小晶格热导率,SnSe 的热电性能可得到进一步提升。

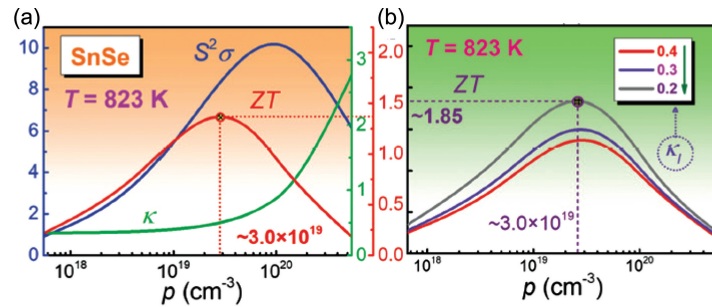


图 5 SnSe 热电性能的理论预测^[23]。(a)根据 SPB 模型计算的 p 型 SnSe 在 823 K 下的 P_F 、 Z_T 值及热导率与空穴浓度之间的关系；(b)进一步优化晶格热导率后，根据 SPB 模型计算得到的 p 型 SnSe 在 823 K 下的 Z_T 值与空穴浓度之间的关系

Fig. 5 Theoretical prediction of thermoelectric property of SnSe^[23]. (a) P_F and Z_T of p-type SnSe at 823 K obtained by SPB model, and relationship between thermal conductivity and hole concentration; (b) relationship between Z_T and hole concentration p-type SnSe at 823 K obtained by SPB model, after optimizing lattice thermal conductivity

2.5 声子散射

SnSe 晶体中强烈的非谐性键可以显著增强声子散射作用，从而降低体系的热导率^[48-49]，进而促进 Z_T 值的提升。晶格中原子偏离平衡位置时，若原子所受回复力与偏移位移不成正比，则表现出非谐性，该现象使声子散射增强、晶格热导率降低。非谐性键的强弱可以通过 Grüneisen 系数 γ 评价^[4, 50] [图 3(c)]。SnSe 沿 a, b, c 三轴方向的 γ 分别达 4.1, 2.1, 2.3^[51]，其平均 Grüneisen 系数高于 AgSbTe₂ (2.05)^[52]、AgSbSe₂ (3.5)^[53] 等诸多热电材料，这源自于 Sn 的 5s 孤对电子与 SnSe 晶体结构间的静电斥力^[49] 以及轨道相互作用导致的不稳定的电子结构^[54]。

除加强非谐性，借助其他声子散射源（如不同维度的晶格缺陷）也可以降低 κ_l 。其中，点缺陷是典型的零维晶格缺陷，对于加强非谐性和引入声子散射的应变场等起着重要的作用^[55]。位错作为典型的一维晶格缺陷，可视作点缺陷的线性无序排列^[56]；而晶界作为一种典型的二维晶格缺陷，可看作位错的线性无序排列^[57]。不同维度的晶格缺陷均能产生不同程度的应力场以散射声子，进而减小 κ_l 、提升 Z_T 值。结合准粒子理论，Zhou 等^[1] 指出，通过减少 SnSe 的层数可以散射更长波长的声子，从而有效降低热导率。

3 制备方法

SnSe 的制备方法丰富多样，单晶、多晶、薄膜等不同结构通常采用不同方法制备。本节侧重介绍单

晶、多晶、薄膜 SnSe 的制备方法及其产物和性能表现。

3.1 单晶

单晶 SnSe 的制备方法主要为布里奇曼法和温度梯度法。图 6(a) 为布里奇曼法的装置示意图。熔融坩埚沿立式炉中的温度梯度放置，从炉子的热端引入熔体并将其转移至冷端，实现定向凝固^[58]。单晶 SnSe 产物有着较好的热电性能，表现出明显的各向异性特征。图 6(b) 为布里奇曼法制得的样品及其性能，其中未掺杂 SnSe 在器件中的 Z_T 值仅约 0.23，经空穴掺杂后达 1.34^[11]。传统的垂直布里奇曼法生产的 SnSe 单晶的 Z_T 值较高，在 923 K 下可达 2.6，但单晶尺寸较小，质量仅约 20 g。采用水平布里奇曼法以摩尔分数为 3% 的 Ag 取代 Sn 可获得大尺寸单晶，质量达 105 g，尺寸为 25 mm × 20 mm × 15 mm，但其 Z_T 值较低，约为 0.95 (793 K)^[59]。

温度梯度法利用对流现象和加热元件密度控制温度梯度，从而制得单晶。图 6(c) 为竖炉装置示意图，制备时不移动坩埚，使熔区沿晶体生长的方向从一端运动到另一端，只利用温度梯度完成单晶的生长^[60]。通过温度梯度法制备 SnSe 可实现 Bi 等元素的掺杂，掺 Bi 后 n 型 SnSe 单晶的 Z_T 值在 773 K 下达到了 2.2 [图 6(d)]^[12]。

单晶的制备方法尚有待改进，目前的方法需要严格的生长条件（温度、时间等），生长速率较慢，成本较高，难以制得具有优异热电性能的大尺寸单晶。

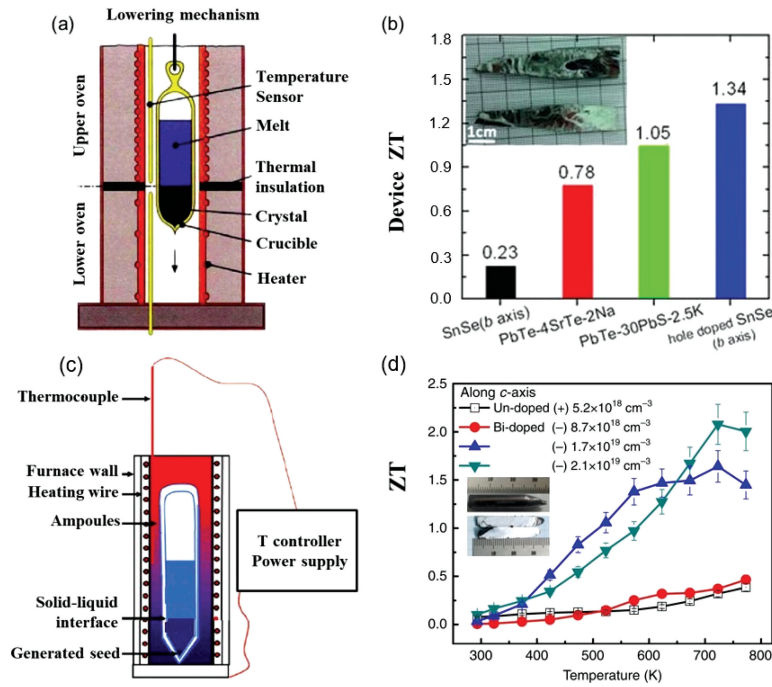


图 6 单晶制备方法。(a)布里奇曼法^[58]；(b)布里奇曼法制得的样品及其性能^[11]；(c)温度梯度法^[60]；(d)温度梯度法制得的样品及其性能^[12]

Fig. 6 Single crystal preparation methods. (a) Bridgman method^[58] ; (b) sample prepared by Bridgman method and its properties^[11] ; (c) temperature gradient method^[60] ; (d) sample prepared by temperature gradient method and its properties^[12]

3.2 多晶

多晶虽然热电性能不如单晶,但制备工艺相对简单,因而实际应用中多晶 SnSe 更为常见。常用的多晶 SnSe 的制备方法可分为两类:1)固相法,如火花等离子烧结(SPS)、热压法(HP)等;2)液相法,如水热法、溶剂热法、热注入法等。

SPS 是一种压力烧结合成法。如图 7(a)所示,多晶的生长过程如下:当高脉冲电流施加在电极上时,粒子间产生火花放电,局部升温使粉末熔化^[61]。随后,熔融液体高速溅射到相邻粒子的表面,形成块体材料;放电停止后,局部温度迅速下降。此法可在

较短烧结时间(0~10 min)内以极高的加热速率(1000 °C/min)将粉末制成块体材料,所得产物密度较高且晶粒更细小^[62]。SPS 较高的烧结效率源于火花等离子体和火花冲击压产生的高温溅射现象、焦耳加热作用和塑性形变等因素^[63]。不同温度下的烧结密度差异较小,但拉伸延展性有较大差异,在高于块体致密化峰值的温度下加压会增强拉伸延展性^[61]。

SPS 已经成为一种常用的材料合成方法,但目前仍有一些尚未解决的问题:一是高速率加热和冷却过程中的瞬态机制有待进一步研究;二是合成过

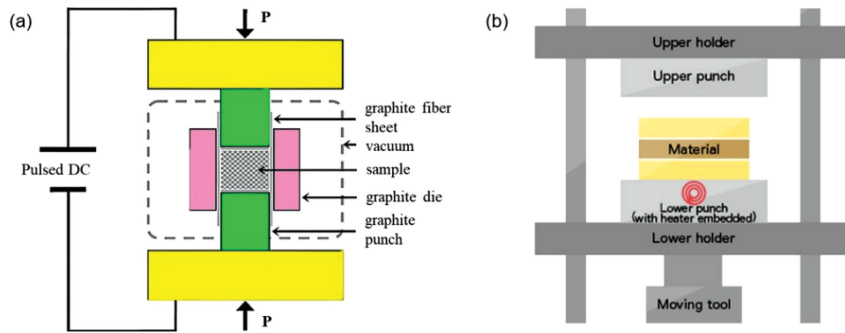


图 7 多晶制备技术。(a) SPS^[64]；(b) HP^[65]

Fig. 7 Polycrystalline preparation technologies. (a) SPS^[64] ; (b) HP^[65]

程中电场对质量传输、微观结构演变、成形性和最终性能的影响尚不清楚；三是通过有限元计算分析材料的实际行为、提高样品尺寸与几何形状灵活性的相关技术仍不成熟^[63]。

HP 也是一种制备致密多晶材料的常规技术[图 7(b)],其工作原理与 SPS 类似,即利用热和机械压力加工成型。HP 和 SPS 的致密化机理均为晶界扩散,二者的主要区别在于热能向粉末中传递的方式。在 SPS 中,试样和压制工具充当加热元件直接加热烧结粉末;而在 HP 中,压制工具在加热室内,热量通过辐射和对流传递^[65]。

上述传统制备方法不能有效控制 SnSe 的形貌,而溶液法可以较好地控制产物形貌,且有望获得更好的热电性能。常见的溶液合成法包括水热法、溶剂热法和热注入法等。

水热法是以水为溶剂,使前驱体在密闭压力容器溶解、反应、结晶,最终获得所需产物的方法。水热合成优点众多,如可用于生长熔点处不稳定的结晶相或具有高蒸汽压的材料、便于调控材料的组成、可操作性和可控性高等^[66]。Tang 等^[67]将 1.4 g $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 去离子水中,经超声振荡后加入 90 mmol NaOH 再次进行超声振荡。将混合液转入特氟龙内衬的不锈钢高压釜中后,加

入 0.24 g Se,在 403 K 下加热 36 h。所得产物用纯乙醇和去离子水多次清洗,干燥后得到多晶 SnSe 粉末。通过 SPS 烧结,可以将 SnSe 粉末制成大块多晶 SnSe。在水热法制备的 SnSe 多晶中,纳米沉淀物和中等尺度的基体晶粒相结合,显著降低了晶格热导^[67]。

不同于水热法,溶剂热法使用非水溶液,且在相对较高的温度下进行反应^[68]。不同的溶剂特性不同,选用合适的溶剂可以有效调控 SnSe 晶体的特性,如空位浓度^[23]、结晶度^[20]和局部晶格缺陷^[21]等。为合成化学计量比的 SnSe,将 Se 和 SnCl_2 置于以聚四氟乙烯为内衬的高压釜中,加入乙二醇后在 180 °C 下加热 7 d。反应后,进行过滤沉淀并依次用乙醚、蒸馏水、无水乙醇清洗,获得两类 SnSe 产物(图 8)。加入 Se 和 SnCl_2 各 5 mmol 时,产物为棒状浅灰色晶体,其长度在 0.8~1.5 cm 之间,半径约为 60~100 μm ;Se 和 SnCl_2 减至 3.3 mmol 时,产物为板状单晶,尺寸为 1200 $\mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$,厚度约为 10 μm 。通过进一步的研究发现,当改变溶剂类型、硒源量、温度、反应时间 4 个因素时,产物形貌均发生改变^[69]。将溶剂热和 SPS 相结合,可以提高 SnSe 在中温区的 Z_T 值,制备的多晶 SnSe 取向性较高,在 522,573,773 K 下的 Z_T 值依次达到 0.44,0.50,0.60^[70]。

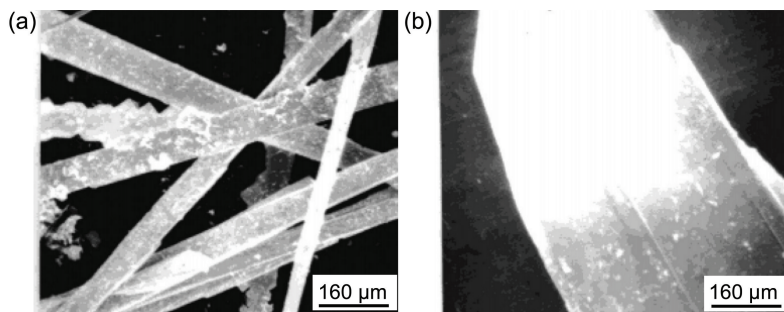


图 8 加入 Se 和 SnCl_2 时 SnSe 产物的 SEM 图像^[69]。(a) 5 mmol Se+ SnCl_2 ; (b) 3.3 mmol Se+ SnCl_2

Fig. 8 SEM images of SnSe crystals prepared by adding Se and SnCl_2 ^[69]. (a) 5 mmol Se+ SnCl_2 ; (b) 3.3 mmol Se+ SnCl_2

为了提高烧结多晶 SnSe 的晶界密度以增强其力学性能(如硬度和压缩强度)并减小 κ_1 ,需减小 SnSe 的晶粒尺寸,采用微波辅助溶剂热法可满足这一需求^[59]。与传统溶剂热不同,微波辅助溶剂热从微波辐射中吸收热量,使加热更加均匀、高效,这样有利于高效制备小晶粒 SnSe 纳米晶体。

热注入法是在表面活性剂辅助下将一种前驱体的冷溶液注入另一种前驱体的热溶液中以合成纳米晶体的方法。在 95 °C 下将二叔丁基硒化物注入无水 SnCl_2 、2.50 mL 十二烷基胺和 0.50 mL 十二烷

基硫醇的混合溶液中,获得深棕色固体。当加入化学计量比的二叔丁基硒化物与无水 SnCl_2 时,产生 SnSe 相。引入双倍量二硒化物后,产生 SnSe_2 相^[71]。热注入法也可以合成胶体 SnSe 纳米片^[72]。一种典型方法是以三辛基膦(TOP)-Se 或三叔丁基膦(TBP) Se 作为 Se 的前驱体,并将其注入油胺、油酸及十二烷基胺混合的 SnCl_2 溶液中。注入前,需将溶液加热到 230 °C,并保持氮气氛围;注入后,在 225 °C 下加热溶液 5 min。由于 TOP 有毒性,所以也可用油酸-Se 溶液代替 TOP-Se,所得产物的平均直径约为 7.5 nm。

3.3 薄 膜

SnSe 薄膜主要通过化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)两类方法合成。常用的 CVD 方法则有常压 CVD、原子层沉积(ALD)等。常见的 PVD 方法有脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)及磁控溅射等。

CVD 法生产的薄膜成分精确可控、配比范围大,膜结构完整致密,台阶覆盖能力优异,且与衬底的黏附性好,因此常用于合成 SnSe 薄膜。所得产物质量受沉积温度、沉积室压力和反应气体的比例等因素的影响。对于 CVD 制备的薄膜,SnSe₂ 的晶粒取向总垂直于衬底,SnSe 的晶粒取向总平行于衬底^[25]。在常压(99%纯的氮气氛围)下,控制加热温度为 400~650 °C,以 SnCl₄ 和二乙基硒化物作为反应气体时,可通过沉积获得 SnSe 薄膜。

ALD 技术可以将单原子膜逐层沉积在基板上。新的单原子与前一层膜相互作用并发生反应后沉积,每次反应中只能沉积单个原子层,这保证了沉积膜的质量。在反应过程中,以 Et₄Sn 和 H₂Se 为前驱体,两种蒸气以脉冲形式交替进入反应器以促使反应发生,沉积温度控制在 200~450 °C,Et₄Sn 和 H₂Se 蒸气的压力值分别为 53.3288 Pa 和 133.3220 Pa。随着反应循环次数的增加,SnSe 薄膜厚度不断增加^[73]。

PVD 则不涉及化学反应过程,而是通过物理方法气化源材料,并利用气相工艺在基板上沉积薄膜。

为确保源材料高效地从源位置传输到基板上并减少杂质,PVD 一般需要维持低压环境。下面对常用的几种 PVD 方法进行介绍。

热蒸镀法通常直接使用块状 SnSe 粉末作为蒸发源,通过热蒸发过程在基底上获得 SnSe 薄膜,其中基底常选用玻璃、云母片或蓝宝石。基材的质量会显著影响薄膜的性能,因此在反应前需要对基材进行清洁以除去表面氧化物等杂质。此外,基底与源之间的距离也会明显影响薄膜的性能。当基底远离蒸发源时,膜表面光滑度与成膜速率均会下降;而基底与源的间距过小时,基板温度会受到源的干扰。Indirajith 等^[74]依次使用过氧化氢、丙酮、三氯乙烯和甲醇的蒸汽冲洗玻璃基底,重复几次后采用高真空镀膜装置沉积 SnSe 薄膜。源材料被置于钨舟中,对其进行 1 min 加热,使其蒸发,气压恒为 733.2710 Pa。实验中发现,14 cm 是源与基底间的最佳距离,而最优基底温度为(523±5) K。X 射线衍射(XRD)分析表明,所得薄膜属正交相,取向平行于(100)面^[74]。图 9 显示了不同基底温度下制得 SnSe 薄膜的表面形态。随着基底温度的升高,产物表面形态变化显著:室温下沉积的 SnSe 膜表面高度均匀,形成约 100 nm 长的纤维结构;基底温度升至 150 °C 时,SnSe 从膜表面近球形的核中生长出具有更大直径和可变长度的纤维;在 250 °C 下薄膜表面成核,纤维状特征几乎消失;继续升温,SnSe 表面仍含有不同形状和尺寸的颗粒。

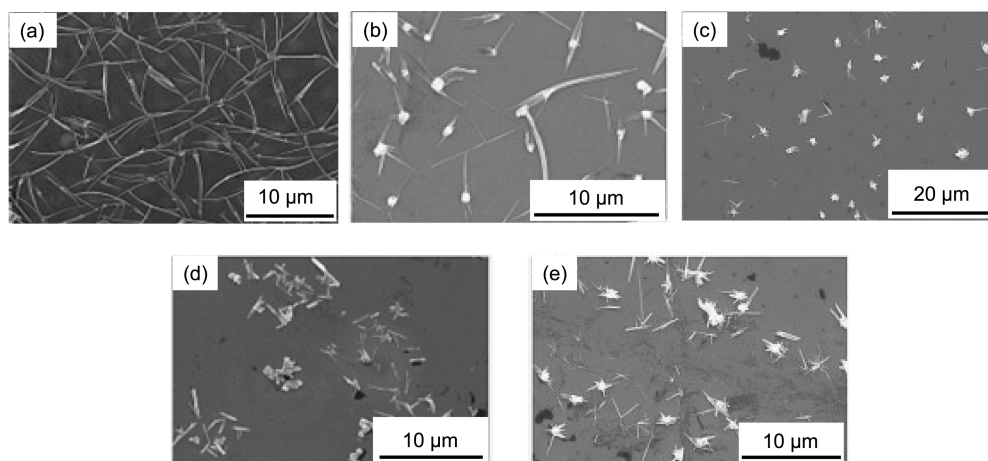


图 9 不同基底温度下通过热蒸镀法制得 SnSe 的 SEM 图像^[74]。(a)室温;(b) 150 °C;(c) 250 °C;(d) 350 °C;(e) 450 °C

Fig. 9 SEM images of SnSe prepared by thermal evaporation at various substrate temperatures^[74]. (a) Room temperature;

(b) 150 °C; (c) 250 °C; (d) 350 °C; (e) 450 °C

PLD 使用高功率脉冲激光束从靶材中激发材料,被激发出的材料随后沉积于受热的衬底上^[75-77]。

为减少杂质的干扰,PLD 通常需要超高真空的工作环境。利用 PLD 技术和富硒靶材可在多种衬底上

制备 SnSe 薄膜^[30]。衬底的选择对薄膜特性有重要影响,如在 NaCl 衬底上生长的 SnSe 薄膜具有良好的结晶性,而在 MgO 衬底上生长的薄膜具有较高的空穴迁移率^[30]。

图 10(a)是 CVD 制备技术示意图。MBE 是在超高真空下生长高品质薄膜的一种技术。图 10(b)为通过 MBE 方法在 MgO(100)衬底上制备 SnSe 薄膜的装置示意图,实验中控制 SnSe 以很低的生长速率($0.1 \times 10^{-10} \sim 3 \times 10^{-10}$ m/s)在较低温度下生长^[31]。与 CVD 相比,MBE 具有许多优点:原子尺度上对外延层的精准控制使薄膜具有高结晶度;超高真空环境(典型的基压为 133.322×10^{-10} Pa)使薄膜具有很高的纯度。但 MBE 生长过程复杂,成本较高。以 Bi_2Se_3 为基底,利用 MBE 可以生长出岩盐结构的 SnSe,这是一种新型拓扑晶体绝缘体^[31]。

磁控溅射可以制得大面积、高均匀度的 SnSe

薄膜。Hao 等^[28]在 300 nm 厚的硅片基底上通过直流磁控溅射沉积 SnSe,基底温度控制在 450°C ,环境氩气气压为 1.0 Pa,溅射功率为 10 W。沉积结束后,通过 30 min 的原位退火提高 SnSe 薄膜的结晶度与均匀性。所得薄膜具有良好的平整表面,表面均方根粗糙度仅为 0.45 nm,且具有较高的结晶度与均匀性。

利用 CVD 或 PVD 技术均可制备出用于光伏领域的 SnSe 薄膜。以 $\text{nCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 1,1-二甲基-2-硒脲作为前驱体,通过喷雾热解技术可制得 SnSe_2 薄膜,其带隙为 1.59 eV,经退火后带隙减小为 0.81 eV^[26]。利用闪蒸法也可在玻璃衬底上生长 SnSe 薄膜,其带隙为 1.26 eV,且电阻较小^[27]。但与传统太阳能电池的吸收层材料相比,SnSe 薄膜的光电性能仍不够理想,尚不能作为高效率的光电转换材料。

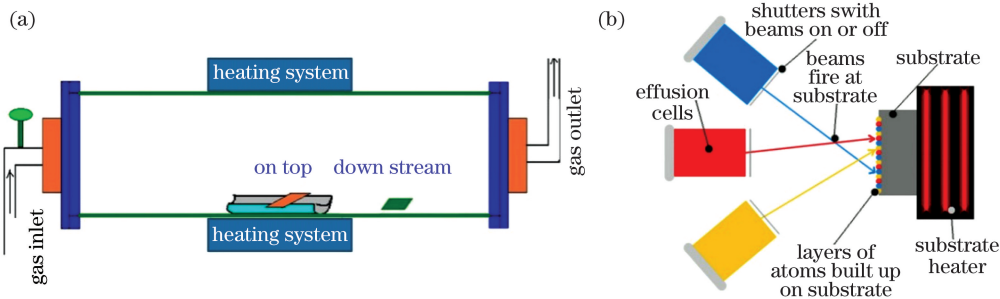


图 10 薄膜制备技术。(a) CVD;(b) MBE

Fig.10 Thin film preparation technologies. (a) CVD; (b) MBE

4 热电性能

作为典型的热电材料,SnSe 在不同状态下的热电性能得到了广泛的研究。通常 p 型 SnSe 和 n 型 SnSe 的热电性能差异较大,p 型 SnSe 往往有着更优的表现。本节将分别介绍 p 型和 n 型 SnSe 的热电性能。

4.1 p 型 SnSe

未掺杂单晶 SnSe 的 Z_T 值极高。923 K 下,单晶 SnSe 沿 b 轴方向的最大 Z_T 值达 2.6,沿 c 轴的最大 Z_T 值为 2.3;但受较低电导率的影响,沿 a 轴方向的 Z_T 值仅为 0.8^[4]。电导率和热导率在不同轴向的差异显著,但随着温度的变化,二者的变化趋势相近。高 Z_T 值主要源于适中的功率因子与超低热导率。图 11 显示了未掺杂 p 型 SnSe 沿 a 、 b 和 c 轴的热电输运参数和 Z_T 随温度的变化^[4],850 K 下,未掺杂 p 型 SnSe 沿 b 轴获得最大功率因子

($\sim 10.1 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$),而沿 a 轴和 c 轴的最大功率因子分别为 $2.1 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 和 $7.7 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。热导率随温度的升高而降低,在 973 K 时达到最低值 $0.23 \sim 0.34 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (在所有块体热电材料中最低)。

单晶 SnSe 的脆性和严苛的合成条件限制了其应用,因而多晶 SnSe 得到了更多的关注(表 1)。理论上,多晶材料表界面处的散射会降低 κ 和 σ ,但多晶的独特结构又对 κ 和 σ 有提升作用,两相作用下多晶 SnSe 的理论 Z_T 值接近单晶^[78]。然而实验中,烧结得到多晶 SnSe 的 Z_T 值最高仅为 0.5(823 K)^[16],热导率和电阻率均较高,远低于期望值,因此需对其热电性能进行优化。

表 1 列出了部分 p 型和 n 型单晶和多晶 SnSe 的热电性能。在 SnSe 基复合材料中,通过适当掺杂或引入空洞、位错等缺陷,可以有效调控热电性能;调控多晶的生长条件也可以实现热电性能的优化。对于机械合金化结合 SPS 法制备的多晶 SnSe,

通过适当调节球磨时间可将最高 Z_T 值提升至 0.65 (773 K)^[13]。图 12 显示了不同方法制备的多晶 SnSe 的 Z_T 值随温度的变化,并列出了对应的峰值和平均值^[45]。图中 M 表示融化,AM 表示电弧熔炼,MA 表示机械合金化,SSR 表示固态反应,C 表示燃烧,AS 表示水溶液,HT 表示水热,ST 表示溶剂热,CE 表示化学剥离。可以看出,溶液法(包括溶剂热、水热和传统的水溶液法)可以同时实现较高

的峰值 Z_T 值和平均 Z_T 值,在多晶 SnSe 制备中有着巨大潜力。

在诸多热电性能优化方法中,最常用、有效的方法是掺杂。合适的掺杂元素可有效提升 Z_T 值,同时减小峰值 Z_T 的温度区间。SnSe 的 p 型掺杂可通过掺入碱金属^[79-81]、Ag^[82-83]、Cu^[21,84] 或 Cd^[23] 等实现。Ag 掺杂可有效提高载流子浓度与功率因子,在 850 K 时原子分数为 3% 的 Ag 掺杂可使 Z_T 值

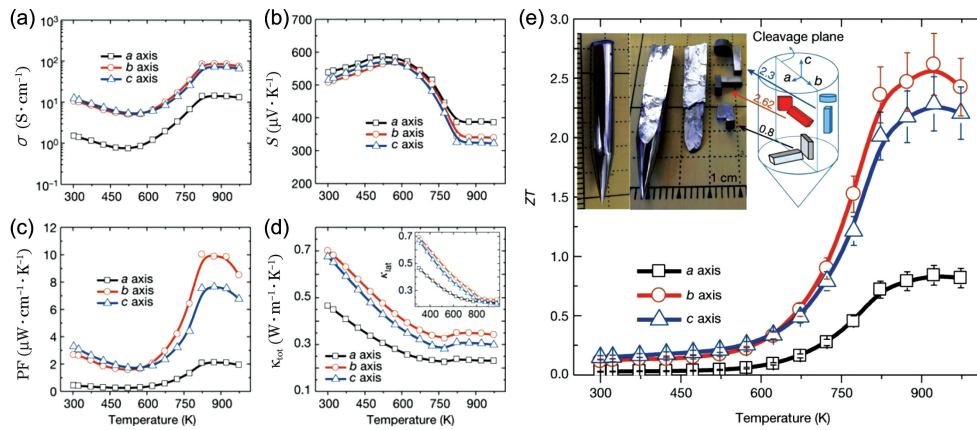


图 11 SnSe 沿 a 、 b 和 c 轴的热电性能^[4]。(a)~(d) 热电输运参数;(e) Z_T 随温度的变化曲线

Fig. 11 Thermoelectric properties of SnSe along a , b , and c axes^[4]. (a)–(d) Thermoelectric transport parameters; (e) Z_T varying with temperature

表 1 n 型和 p 型 SnSe 的热电性能。

Table 1 Thermoelectric properties of n-type and p-type SnSe

Type	Z_T	T / K	Dopant	Reference No.
Single crystal	2.60	923	Undoped	[4]
	2.00	773	Na	[11]
	0.95	793	Ag	[85]
Polycrystalline (p-type)	1.30	773	Ag	[15]
	0.50	823	Undoped	[16]
	1.30	850	Mixed orthorhombic-cubic phases	[59]
	0.72	773	Na-Te	[57]
	0.96	873	Zn	[86]
	0.70	773	Cu	[84]
	0.60	773	Texture undoped	[70]
	0.80	773	Na	[87]
	1.10	773	K	[13]
	Single crystal	2.20	733	Bi
Polycrystalline (n-type)	1.00	773	I	[17]
	1.20	773	Br-Pb	[88]
	1.10	773	Sb	[57]
	0.60	725	Tl	[89]

增至 0.8 左右^[82]。Li、Na、K 等碱金属也可用作 p 型掺杂剂,其中 Na 掺杂性能最优。Na 是一种化学性质活泼的掺杂剂,其在 300 K 时即可将电导率提升至 1300 ~ 1500 S/cm,同时功率因子高达 $40 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。掺杂后 SnSe 仍保持较低的热导率,因而 Z_T 值显著提升,在 300 K 时从 0.1 增至 0.7,在 773 K 时达到最大值 $2.0^{[11]}$ 。Ag 和 Na

还可共掺杂,温度为 773 K 时, $\text{Na}_{0.005}\text{Ag}_{0.015}\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ 的 Z_T 值最高可达 0.81^[83],虽不及碱金属掺杂,但略优于单独的 Ag 掺杂作用。通过 Na 或 Ag 掺杂,SnSe 单晶的载流子浓度明显增大, Z_T 峰值也降低至中等温度区间对应的值^[11,59,86]。然而,Na 掺杂的多晶在反复加热冷却的过程中表现出不稳定性,因而 Na 掺杂剂的应用多局限于单晶 SnSe 中^[79]。

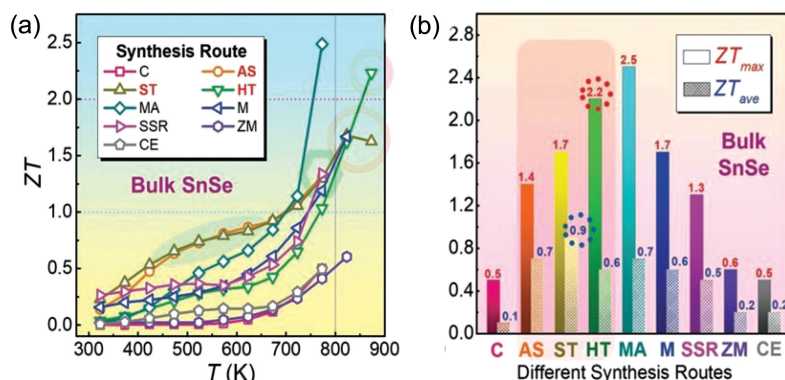


图 12 不同方法制备的多晶 SnSe 的 Z_T 值^[45]。(a) Z_T 随温度的变化;(b)平均 Z_T 值

Fig. 12 Z_T values of polycrystalline SnSe manufactured by different technologies^[45]. (a) Change of Z_T with temperature; (b) average Z_T

IB 族诸元素中,除 Ag 外,Cu 也可用于 p 型掺杂。对掺 Cu 样品进行 X 射线光电子谱(XPS)分析发现,掺杂后的 Cu 呈现出 +1 价和 +2 价两价态。提高掺杂浓度,则 Cu^+ 所占比例增大,载流子浓度提升,从而优化热电性能。823 K 下,实验测得掺杂样品的最高 Z_T 值为 1.41^[21]。Singh 等^[84]则在 Cu 掺杂后的 SnSe 纳米结构中观察到了 Cu_2Se 第二相的存在,认为该第二相结构能够显著降低 SnSe 的热导率。773 K 下,含 Cu_2Se 第二相的 SnSe 体系的 Z_T 值可达 0.7。另外,也可利用 II B 族 Zn 等元素进行 p 型掺杂^[86],这可为 SnSe 的性能优化提供更多可能。

4.2 n 型 SnSe

SnSe 中 Sn 的空位形成能更低,故通常表现为 p 型半导体,因而 SnSe 中 n 型掺杂比 p 型掺杂更为困难(表 1)。Bi^[90]、Sb^[22] 等 VA 族元素及 Cl^[91]、Br^[92]、I^[17] 等卤族元素可用于 n 型掺杂。Zhang 等^[17]利用 SnI_2 首次在 SnSe 中实现了稳定的 n 型掺杂。掺入碘后,载流子浓度的量级不变,只是载流子类型从 p 型转变为 n 型。但热导率的降低仍使掺杂后 $\text{SnSe}_{0.97}\text{I}_{0.03}$ 样品的 Z_T 值提升至 0.8。对原子

数分数为 3% 的碘掺杂的 SnSe 与原子数分数为 10% 的 SnS 进行合金化处理,可以使 Z_T 进一步提升至 1.0(773 K)。通过密度泛函(DFT)计算发现,Bi 可以取代部分 Sn,从而实现 n 型掺杂^[12]。如图 9 所示,Bi 的存在消除了 Sn 空位,这表明 Bi 原子不仅取代了 Sn 的位置,还充当晶体生长的助熔剂。当 Bi 的含量增加时,载流子浓度同时增大,载流子浓度为 $-2.1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 时,最大功率因子达 $12 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$,高于未掺杂 SnSe 单晶沿 b 轴的最大功率因子 $10.1 \mu\text{m} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ ^[4]。773 K 下,Bi 掺杂 SnSe 沿 b 轴的 Z_T 值达最大值 2.2。图 13 为 SnSe 的 STM 图像。图 13(a)、(b)中的偏置电压(V_b)为 -1.5 V,隧穿电流(I_t)为 30 pA,图 13(c)中 V_b 为 -2.0 V, I_t 为 18 pA。

与 Bi 同族的 Sb 也可用于 n 型掺杂,但不同于 Bi 的 +3 价构型,Sb 更倾向于以 -3 价形式存在,取代 Se 原子形成 $\text{SnSb}_x\text{Se}_{1-2x}$ 形式的化合物^[22]。Sb 掺杂能引入 Se 空位、位错、界面等大量晶体缺陷,极大地增强了声子散射作用,降低热导率;通过掺杂引入的载流子也能提升电导率,从而优化热电性能。在 773 K 下,Sb 掺杂样品的最高 Z_T 值可达 1.1。

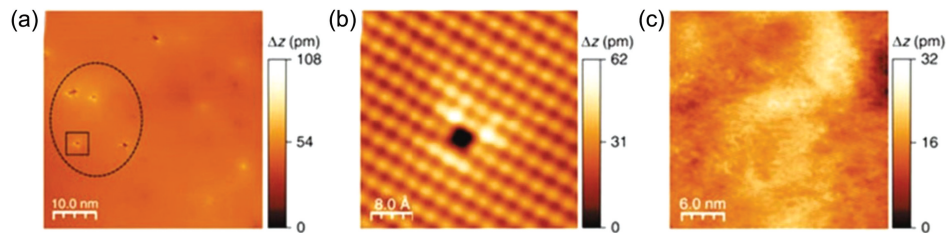


图 13 SnSe 的 STM 图像^[12]。(a)未掺杂 p 型 SnSe 的 *b-c* 平面上的 STM 图像;(b)从图 13(a)中黑线区域中提取的高分辨率 STM 图像;(c)掺杂 n 型 SnSe 的 *b-c* 平面上的 STM 图像

Fig. 13 STM images of SnSe^[12]. (a) STM image on *b-c* plane of undoped p-type SnSe; (b) high-resolution STM image extracted from black line area in Fig. 13(a); (c) STM image of n-type doped SnSe at *b-c* plane

5 光(热)电性能

SnSe 的光(热)电性能较为优异,其光吸收波段与吸收能力可由 SnSe 的层数和带隙调控。本节分别介绍 SnSe 在块体和薄膜两种状态下的光(热)电性能,并讨论 SnSe 在光热电器件上的应用。

5.1 块体 SnSe

块体 SnSe 是一种间接带隙材料,其带隙为 0.89 eV,与近红外光的吸收测量结果 0.90 eV 高度一致^[41]。可见光区的光吸收系数 (α) 约为 10^5 cm^{-1} ^[93]。p 型块体 SnSe 的电导率与光电导弛豫时间呈线性关系。当弛豫时间为 10^{-14} s 时,室温

下的电导率为 $5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$;温度升高,则电导率逐渐增大^[94]。

与其他光伏材料相比,SnSe 由储量丰富且无毒的元素组成,易于合成,有望成为新一代的光伏器件吸收材料^[93]。通过制备 SnSe 薄膜、纳米结构化或掺杂等方法可以进一步提高 SnSe 的光电性能。

5.2 SnSe 薄膜

薄膜材料具有更少的 SnSe 层数,从而可以散射更长波长的声子,降低热导率。SnSe 薄膜的带隙受制备方法和生长条件的影响,表 2 列出了一些 SnSe 薄膜的带隙。另外,在 π -SnSe 薄膜中观察到了约 1.4 eV 的直接带隙^[39]。

表 2 SnSe 薄膜的带隙

Table 2 Band gaps of SnSe films

Sample	Method of deposition	Bandgap energy /eV	Nature of transition	Reference No.
1	Reactive evaporation	1.210	Direct	[95]
2	Laser ablation	0.940	Direct	[96]
3	Vacuum	0.935	Indirect	[97]
4	Electrodeposition	1.300	Indirect	[98]
5	Vacuum	1.260	Direct	[99]

300 nm 厚的薄膜可以吸收大部分的太阳能,吸收系数随光子能量的增加而增大^[99],如图 14(a)所示。对于通过电阻蒸发在玻璃基底上制备的 SnSe 薄膜,其光电性质与光强和温度密切相关。光电流与光强线性相关,当光强为 $20 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,光电流随光强的增长速率降至较低水平,这表明较高的光强下光敏性降低。光电流也受温度的影响,最初随温度的升高而增大,在 350 K 时达到最大值;继续升温,由于低温时激子填充的陷阱被清空,光电流呈下降趋势。在光照下,电导率增大至最大值;停止

光照后,光激发的多余电子和空穴复合,电导率迅速降低^[98]。

真空沉积的 SnSe 薄膜也表现出类似的光电性能。如图 14(b)所示,暗电流和光电流在 $0 \sim 30 \text{ V}$ 范围内随电压的增加而线性增加,光电流也随光照度的增加而增加。在 3000 lx 的光照度下,暗电导率(σ_d)和光电导率的变化 $\sigma_{ph} - \sigma_d$ 分别为 $5.56 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $1.94 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。当光照度为 600,1800,3000 lx 时,相应的光敏值 $(\sigma_{ph} - \sigma_d) / \sigma_d$ 分别为 0.17,0.27,0.35^[99]。

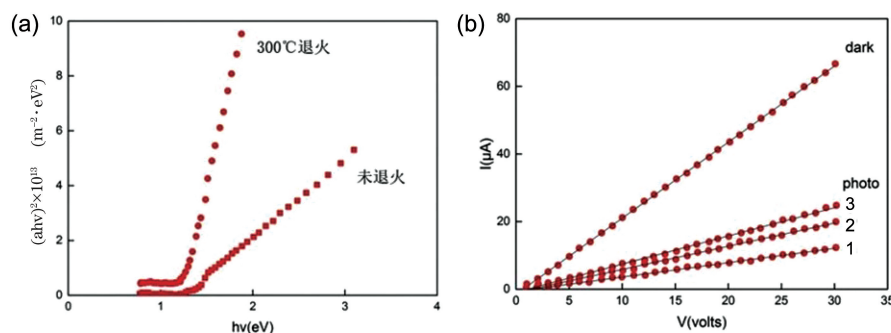


图 14 SnSe 薄膜的光电性能^[99]。(a)吸收系数与光子能量的关系;(b)暗电流和光电流在不同光照水平下随电压的变化。

Dark, 1, 2, 3 分别表示光照度分别为 0, 600, 1800, 3000 lx

Fig. 14 Photoelectric properties of SnSe thin film^[99]. (a) Relationship between absorption coefficient and photon energy; (b) dark current and photocurrent change with voltage under different illuminance levels. Dark, 1, 2, and 3 indicate illuminance of 0, 600, 1800, and 3000 lx, respectively

5.3 光热电器件

SnSe 良好的光电与热电特性使其可以用于光热电(PTE)探测。PTE 效应可将非均匀光照产生的温度梯度场转化为输出电压,实现光能到热能再到电能的转换。PTE 效应突破了传统光电探测中材料带隙的局限,从而实现宽波段、无外加偏压的稳定光探测,且器件结构简单、易于应用。Zhong 等^[32]研究了基于 SnSe 的 PTE 探测器的性能。传热学计算表明,薄膜结构对热激发具有更高的响应与回复速度,因而选用 SnSe 薄膜制备 PTE 探测器。实验所用 SnSe 薄膜的禁带宽度为 1.07 eV,对应光探测的极限波长约为 1160 nm,但在 PTE 效应的作用下,探测器对 405~1550 nm 波段的光都有较好的响应。特别地,选取 405, 532, 1550 nm 三个波长的激光在样品表面非均匀照射,测得响应度(响应电压与入射光功率的比值)依次为 72.4, 128.1, 29.1 mV·W⁻¹,响应时间依次为 3, 3, 7 s,这表明 PTE 探测器具有较高的响应度与较快的响应速度。作为一种自供电、宽波段探测且性能稳定的新型器件,PTE 探测器在光电探测领域有着无可比拟的优势。

6 潜在应用

6.1 光伏应用

SnSe 在太阳能电池中具有较大的应用潜力。沉积制备的 SnSe、SnSe₂ 及二者混合的薄膜在可见光至近红外区域表现出良好的吸收性。厚度为 100 nm 时,薄膜对 400~1100 nm 波段光的透射率和反射率几乎为 0%,有望成为太阳能电池的吸收层材料^[25]。

在 n-Si 单晶上沉积的 SnSe 薄膜的光伏性能优异。在功率密度为 50 mW·cm⁻² 的入射光下,电池的开路电压为 425 mV,短路电流密度为 17.23 mA·cm⁻²,转换效率为 6.44%^[100]。π-SnSe 具有理想的光学带隙,因而被认为是一种新型的太阳能电池吸收器。通过理论预测得到 200 nm 厚的 π-SnSe 薄膜中,光电流密度可达 23 mA·cm⁻²,同时开路电压、短路电流密度、功率转换效率分别高达 744 mV、43 mA·cm⁻² 和 32%^[39]。然而,目前实验值距理论预测值仍相差较远,有待进一步的研究和改进^[4]。

太阳能电池的性能参数受诸多因素的综合影响,如生长条件、晶体质量、载流子浓度等。为提高性能,需要高纯相、高结晶度与大晶粒尺寸以提高吸收性能^[101]。与传统的吸收层材料(如 CIGS 等)相比,目前 SnSe 的效率仍过低。对 SnSe 的体缺陷与第二相、SnSe/n 区缓冲层界面处的能带对准、缺陷态密度、背接触特性三方面的调控是提高 SnSe 效率的关键所在。

6.2 钠离子电池和锂离子电池

当前社会对能源的需求日益增长,可充电电池因而倍受关注。在各类可充电电池中,锂离子和钠离子电池由于具有较高的能量密度和循环稳定性,更是得到了研究人员的重视。

SnSe 薄膜可用作锂离子电池的阳极电极^[102]。通常将 SnSe 与有机物或各类碳材料复合制成电极,以获得更优的性能。通过将 SnSe 纳米晶油墨涂覆于三维柔性导电碳织物上,可制得三维无黏结剂电极,初始库仑效率高达 90%^[103]。在 200 mA·g⁻¹ 的电流密度下进行 80 次充放电循环后,电极的可逆容

量提高到 $676 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 。SnSe/多壁碳纳米管、氧化石墨烯包裹的硒化锡纳米棒复合材料(GO@SnSe)及封装在碳纳米纤维基质(SnSe@CNFs)中的 SnSe 纳米颗粒等各种基于 SnSe 的复合结构也在锂离子电池中表现出优异的电化学性能。GO@SnSe 阳极电极具有较高的放电容量,在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下循环 100 次后可实现 $764 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量。SnSe@CNFs 的放电容量略低于 GO@SnSe,但倍率性能更高^[104]。二维 SnSe 纳米片也被用于钠离子电池的阳极材料,其不同电流密度下均具有大放电容量,初始库仑效率为 83%,较为理想^[105]。

此外,将 SnSe 材料旋涂在具有 Au 涂层的聚对苯二甲酸乙二醇酯晶片上作为电极,可以获得一种柔性全固态超级电容器,其具有大可逆容量(2200 次循环后的可逆容量几乎不下降)和大蓄电容量^[103]。电化学阻抗谱分析表明此超级电容器在能量存储和高稳定性方面表现优异。

6.3 柔性器件

SnSe 可用于制造二维柔性热电发电机,制备过程主要可分为两种:一种是将通过压铸技术制备的

基于 SnSe 的薄膜与柔性基板组装在一起;另一种是以 SnSe 纳米晶体作为薄膜填充物制备有机/无机复合薄膜。

溶液法制备的 SnSe 表现出超低的热导率($0.09 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),将其涂覆于聚对苯二甲酸乙二醇酯基材上,该薄膜在弯曲下表现出良好的柔韧性。经 1000 次弯曲循环后,器件仍保持着较高的热电性能^[106]。图 15(a)中插图显示了 SnSe 薄膜的热电参数(σ , S 和 κ)随温度的变化。在 $300 \sim 380 \text{ K}$ 范围内, $S > 1200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, $\kappa < 0.1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\sigma < 2.5 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。较高的 S 主要源于高密度界面的载流子滤波效应。在掺 Na 的高度织构的 SnSe 薄膜中,各向异性的热电性能得到进一步增强。图 15(b)显示了高度织构的 SnSe 薄膜的热电参数(σ , S 和 κ)随温度的变化^[107]。550 K 时,薄膜具有高电导率($\sigma \approx 39.7 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)和适中的 Seebeck 系数($S \approx 334.1 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$),功率因子较高(约 $4.3 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$),优于块体材料。选用基于 SnSe 的 ChaM 前驱体,通过溶液法可制得高度织构的单晶 SnSe 薄膜,其厚度约为 $1 \mu\text{m}$,单晶 SnSe 薄膜也可被用于微型热电发电机或冷却器^[108]。

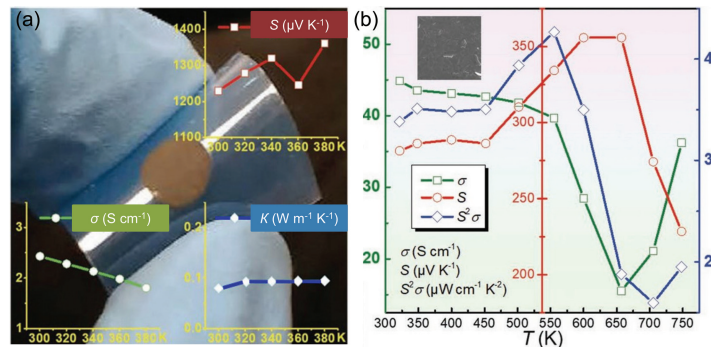


图 15 器件的热电性能。(a)水热合成的 SnSe 薄膜的热电性能^[106]; (b)高度织构和掺杂空穴的 SnSe 薄膜的热电性能^[107]

Fig. 15 Thermoelectric properties of devices. (a) Thermoelectric properties of hydrothermally synthesized SnSe thin films^[106]; (b) thermoelectric properties of highly textured and hole-doped SnSe thin films^[107]

基于 PEDOT:PSS 的热电器件在经过第二相掺杂、化学处理等过程后功率因子可以提升至 $10 \mu\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K}^2)$ ^[109]。通过在 PU 框架上沉积 PEDOT:PSS,可获得温度、压力双重传感的柔性传感器[图 16(a)],压力和温度的灵敏度分别为 28.9 kPa^{-1} 和 0.1 K 。采用喷墨印刷技术可将传感器进一步制成 12×12 像素的半透明织物手套,厚度

为 $500 \mu\text{m}$ [图 16(b)]。当接触温暖的手或冰块时,手套表现出卓越的空间分辨率和压力、温度感知能力。目前基于 SnSe 的传感器件的应用较少。通过进一步提升 SnSe 低温下的热电性能,尝试将其与柔性电子器件复合制成可穿戴器件,从而拓宽 SnSe 传感器件的应用潜力。

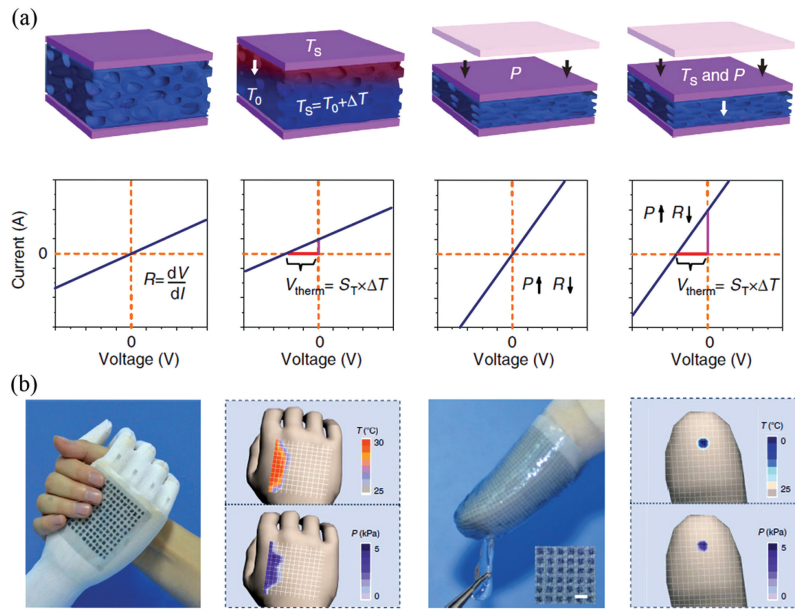


图 16 柔性传感器^[109]。(a)温度、压力感测机制及相应的信号示意图；(b)配有传感器的半透明织物手套及相应的实验示意图

Fig. 16 Flexible sensors^[109]. (a) Sensing mechanisms for temperature and pressure and corresponding signals; (b) translucent fabric gloves equipped with sensors and corresponding experimental diagrams

6.4 TCI 与相变存储器

岩盐相 SnSe 是一种典型的 TCI, 具有受晶体结构对称性保护的拓扑相^[31]。表面态中价带与导带交叉, 形成一个非常窄的带隙, 对长波段 (如太赫兹波段) 光具有较好的响应^[110]。而正交相 SnSe 是拓扑平凡相, 带隙较大, 无法对该波段光产生响应。通过 DFT 计算发现, TCI 相和拓扑平凡的 Pnma 相能量相差较小, 易于发生无原子扩散的马氏体相变。因此, 利用两相太赫兹波段光响应特性的巨大反差, 可以制成高灵敏度的 SnSe 相变存储器^[111]。

Zhou 等^[111]提出了一种非接触的光机械方法以操控 SnSe 的两相转变。当使用具有特定频率、功率和脉冲持续时间的线性偏振激光照射材料表面时, 光电场可以触发拓扑相变。经计算发现, 当入射光能量约为 0.5 eV 时, 晶体由 TCI 相转变为正交的拓扑平凡相; 当入射光能量为 0.14 eV 时, 拓扑平凡相又可以转变为 TCI 相。相变过程时间仅为皮秒量级, 且无需力学接触或电极引线, 方便快捷。

7 结论与展望

本文综述了 SnSe 的生长热力学、晶体结构、电子结构、非谐性、声子散射等基本性质, 介绍了 SnSe 单晶、多晶和薄膜的典型生长技术, 总结了 SnSe 的热电性能与优化方法, 以及 SnSe 在光伏、离子电池、柔性器件及相变存储等领域的应用。

关于 SnSe 的研究目前尚存在以下问题: 1) 单晶 SnSe 的制备条件严格, 成本较高; 2) 多晶的热电性能仍远低于单晶, 有待进一步优化; 3) 与传统热电材料相比, SnSe 在低温区的热电性能不够理想; 4) 关于 SnSe 在新一代柔性可穿戴器件方面的应用研究较少。因此, 应尝试将 SnSe 薄膜与更多柔性材料复合, 制成新型自供电器件。

为进一步降低 Z_T 峰值的温度区间、优化热电性能, 需降低 SnSe 在低温下的热导率, 并维持较高的载流子浓度, 使多个价带极值能量相近。以下途径有望改善 SnSe 的性能。

1) 合适的元素掺杂。通过对 SnSe 单晶进行 Na 或 Ag 掺杂, 优化载流子浓度, 使 Z_T 峰值降至中等温度范围。掺 Na 的 SnSe 在 300 K 时的 Z_T 值从 0.1 增至 0.7, 773 K 时 Z_T 值达最大值 2.0^[11]。空穴掺杂可以优化费米能级、提升 Seebeck 系数和功率因子, 从而提高热电性能。

2) 选用其他具有相似晶体结构的材料 (如黑磷、GeSe 和 SnS) 与 SnSe 进行复合, 有望进一步降低器件的最佳温度。

3) 选用适当的制备方法。如溶液法可以有效降低 Z_T 峰值的温度区间, 提高平均 Z_T 值^[73]。合成过程中, 通过调控动力学条件 (如溶剂、温度、时间、催化剂等), 可以有效控制空位等缺陷, 以及晶体尺寸和类型, 进而提高热电性能。制备方法相互结合、

优势互补,可以更好地调控材料的取向、缺陷,从而进一步提高热电性能。

4) 热电性能优化技术。利用磁相互作用可以调控热电性能。当在 SnTe 中掺入磁性 Mn 离子时,在自旋涨落、磁振效应及自旋 Seeback 效应等因素的综合作用下,体系熵增大,Seeback 系数与功率因子增大,从而获得更佳的热电表现^[112]。此外,引入结构^[32]、将 SnTe 与其他材料形成复合物^[113]、通过调节成键特性增强非谐性键^[114]等新方法也逐渐受到关注。将上述方法用于 SnSe 的热电性能优化,可能会带来更好的性能表现。

SnSe 作为一种新型热电材料,展现出突出的性能,在众多领域都具有广泛的应用。对于 SnSe,在不断优化其性能的同时,还应探索在更多器件中的应用可能,如可穿戴器件、商业级探测器等。

参 考 文 献

- [1] Zhou Y M, Zhao L D. Promising thermoelectric bulk materials with 2D structures [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(45): 1702676.
- [2] Shi G S, Kioupakis E. Quasiparticle band structures and thermoelectric transport properties of p-type SnSe[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(6): 065103.
- [3] Subramanian B, Sanjeeviraja C, Jayachandran M. Brush plating of tin (II) selenide thin films[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 234 (2/3): 421-426.
- [4] Zhao L D, Lo S H, Zhang Y S, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals [J]. *Nature*, 2014, 508 (7496): 373-377.
- [5] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials [J]. *Science*, 1996, 272 (5266): 1325-1328.
- [6] Hsu K F. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit [J]. *Science*, 2004, 303(5659): 818-821.
- [7] Poudel B, Hao Q, Ma Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys[J]. *Science*, 2008, 320(5876): 634-638.
- [8] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states [J]. *Science*, 2008, 321(5888): 554-557.
- [9] Rhyee J S, Lee K H, Lee S M, et al. Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $\text{In}_4\text{Se}_{3.8}$ crystals [J]. *Nature*, 2009, 459(7249): 965-968.
- [10] Liu H L, Shi X, Xu F F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(5): 422-425.
- [11] Zhao L D, Tan G, Hao S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. *Science*, 2016, 351(6269): 141-144.
- [12] Duong A T, Nguyen V Q, Duvjir G, et al. Achieving $ZT=2.2$ with Bi-doped n-type SnSe single crystals [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: 13713.
- [13] Chen Y X, Ge Z H, Yin M J, et al. Understanding of the extremely low thermal conductivity in high-performance polycrystalline SnSe through potassium doping[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (37): 6836-6845.
- [14] Chen W H, Yang Z R, Lin F H, et al. Nanostructured SnSe: hydrothermal synthesis and disorder-induced enhancement of thermoelectric properties at medium temperatures [J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(16): 9728-9738.
- [15] Zhang L J, Wang J L, Sun Q, et al. Three-stage inter-orthorhombic evolution and high thermoelectric performance in Ag-doped nanolaminar SnSe polycrystals[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(19): 1700573.
- [16] Sassi S, Candolfi C, Vaney J B, et al. Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p-type SnSe [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (21): 212105.
- [17] Zhang Q, Chere E K, Sun J Y, et al. Studies on thermoelectric properties of n-type polycrystalline $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ by iodine doping [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(12): 1500360.
- [18] Chen Z G, Shi X L, Zhao L D, et al. High-performance SnSe thermoelectric materials: progress and future challenge [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 283-346.
- [19] Huang Y C, Wang C, Chen X, et al. First-principles study on intrinsic defects of SnSe[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(44): 27612-27618.
- [20] Shi X L, Chen Z G, Liu W D, et al. Achieving high Figure of Merit in p-type polycrystalline $\text{Sn}_{0.98}\text{Se}$ via self-doping and anisotropy-strengthening [J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 130-138.
- [21] Shi X L, Zheng K, Hong M, et al. Boosting the thermoelectric performance of p-type heavily Cu-doped polycrystalline SnSe via inducing intensive crystal imperfections and defect phonon scattering

- [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(37): 7376-7389.
- [22] Shi X L, Zheng K, Liu W D, et al. Realizing high thermoelectric performance in n-type highly distorted Sb-doped SnSe microplates via tuning high electron concentration and inducing intensive crystal defects [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(21): 1800775.
- [23] Shi X L, Wu A Y, Feng T L, et al. High thermoelectric performance in p-type polycrystalline Cd-doped SnSe achieved by a combination of cation vacancies and localized lattice engineering [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(11): 1803242.
- [24] Shi X L, Wu A Y, Liu W D, et al. Polycrystalline SnSe with extraordinary thermoelectric property via nanoporous design [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(11): 11417-11425.
- [25] Boscher N D, Carmalt C J, Palgrave R G, et al. Atmospheric pressure chemical vapour deposition of SnSe and SnSe₂ thin films on glass [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(15): 4750-4757.
- [26] Martínez-Escobar D, Ramachandran M, Sánchez-Juárez A, et al. Optical and electrical properties of SnSe₂ and SnSe thin films prepared by spray pyrolysis [J]. *Thin Solid Films*, 2013, 535: 390-393.
- [27] Hema Chandra G, Naveen Kumar J, Madhusudhana Rao N, et al. Preparation and characterization of flash evaporated tin selenide thin films [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2007, 306(1): 68-74.
- [28] Hao L, Du Y, Wang Z, et al. Wafer-size growth of 2D layered SnSe films for UV-Visible-NIR photodetector arrays with high responsivity [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(13): 7358-7365.
- [29] Kumar N, Sharma V, Padha N, et al. Influence of the substrate temperature on the structural, optical, and electrical properties of tin selenide thin films deposited by thermal evaporation method [J]. *Crystal Research and Technology*, 2010, 45(1): 53-58.
- [30] Inoue T, Hiramatsu H, Hosono H, et al. Heteroepitaxial growth of SnSe films by pulsed laser deposition using Se-rich targets [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(20): 205302.
- [31] Wang Z Y, Wang J F, Zang Y Y, et al. Molecular beam epitaxy-grown SnSe in the rock-salt structure: an artificial topological crystalline insulator material [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(28): 4150-4154.
- [32] Zhong Y J, Zhang L, Linseis V, et al. High-quality textured SnSe thin films for self-powered, rapid-response photothermoelectric application [J]. *Nano Energy*, 2020, 72: 104742.
- [33] Colin R, Drowart J. Thermodynamic study of tin selenide and tin telluride using a mass spectrometer [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1964, 60: 673-683.
- [34] Hirayama C, Ichikawa Y, DeRoo A M. Vapor pressures of tin selenide and tin telluride [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1963, 67(5): 1039-1042.
- [35] Sharma R C, Chang Y A. The Se-Sn (selenium-tin) system [J]. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1986, 7(1): 68-72.
- [36] Efthimiopoulos I, Berg M, Bande A, et al. Effects of temperature and pressure on the optical and vibrational properties of thermoelectric SnSe [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(17): 8663-8678.
- [37] Kim S U, Duong A T, Cho S, et al. A microscopic study investigating the structure of SnSe surfaces [J]. *Surface Science*, 2016, 651: 5-9.
- [38] Zhang C D, Lian J C, Yi W, et al. Surface structures of black phosphorus investigated with scanning tunneling microscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(43): 18823-18826.
- [39] Nair P K, Barrios-Salgado E, Nair M T S. Cubic-structured tin selenide thin film as a novel solar cell absorber [J]. *Physica Status Solidi A*, 2016, 213(8): 2229-2236.
- [40] Rehman S U, Butt F K, Hayat F, et al. An insight into a novel cubic phase SnSe for prospective applications in optoelectronics and clean energy devices [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 733: 22-32.
- [41] Shi G, Kioupakis E. Anisotropic spin transport and strong visible-light absorbance in few-layer SnSe and GeSe [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(10): 6926-6931.
- [42] Kutorasinski K, Wiendlocha B, Kaprzyk S, et al. Electronic structure and thermoelectric properties of n- and p-type SnSe from first-principles calculations [J]. *Physical Review B*, 2015, 91(20): 205201.
- [43] Kane E O. Band structure of indium antimonide [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1957, 1(4): 249-261.
- [44] Pei Y Z, Gibbs Z M, Gloskovskii A, et al. Optimum carrier concentration in n-type PbTe thermoelectrics [J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(13): 1400486.
- [45] Shi X L, Tao X Y, Zou J, et al. High-performance thermoelectric SnSe: aqueous synthesis, innovations, and challenges [J]. *Advanced Science*, 2020, 7(7): 1902923.
- [46] Liu W D, Chen Z G, Zou J. Eco-friendly higher manganese silicide thermoelectric materials: progress and future challenges [J]. *Advanced Energy*

- Materials, 2018, 8(19): 1800056.
- [47] Li W, Zhou B Q, Li J, et al. Single parabolic band behavior of thermoelectric p-type $\text{Cu}_4\text{Mn}_2\text{Te}_4$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 753: 93-99.
- [48] Duvjir G, Min T, Thi Ly T, et al. Origin of p-type characteristics in a SnSe single crystal [J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(26): 262106.
- [49] Xiao Y, Chang C, Pei Y L, et al. Origin of low thermal conductivity in SnSe [J]. Physical Review B, 2016, 94(12): 125203.
- [50] Chhowalla M, Liu Z F, Zhang H. Two-dimensional transition metal dichalcogenide (TMD) nanosheets [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(9): 2584-2586.
- [51] Zhang Y S, Hao S Q, Zhao L D, et al. Pressure induced thermoelectric enhancement in SnSe crystals [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(31): 12073-12079.
- [52] Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I-V-VI₂ semiconductors [J]. Physical Review Letters, 2008, 101(3): 035901.
- [53] Nielsen M D, Ozolins V, Heremans J P. Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(2): 570-578.
- [54] Li C W, Hong J, May A F, et al. Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe [J]. Nature Physics, 2015, 11(12): 1063-1069.
- [55] Hong M, Wang Y, Feng T, et al. Strong phonon-phonon interactions securing extraordinary thermoelectric $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ with Zn-alloying-induced band alignment [J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(4): 1742-1748.
- [56] Hong M, Chen Z G, Matsumura S, et al. Nano-scale dislocations induced by self-vacancy engineering yielding extraordinary n-type thermoelectric $\text{Pb}_{0.96-y}\text{In}_y\text{Se}$ [J]. Nano Energy, 2018, 50: 785-793.
- [57] Wei T R, Wu C F, Zhang X, et al. Thermoelectric transport properties of pristine and Na-doped $\text{SnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ polycrystals [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(44): 30102-30109.
- [58] Nguyen V Q, Kim J, Cho S. A review of SnSe: growth and thermoelectric properties [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2018, 72(8): 841-857.
- [59] Peng K L, Lu X, Zhan H, et al. Broad temperature plateau for high ZTs in heavily doped p-type SnSe single crystals [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(2): 454-460.
- [60] Sato H, Onodera K, Ohba H. Characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crystals grown by the Bridgman method and the zone melt method [J]. Journal of Crystal Growth, 2000, 214/215: 885-888.
- [61] Diouf S, Molinari A. Densification mechanisms in spark plasma sintering: effect of particle size and pressure [J]. Powder Technology, 2012, 221: 220-227.
- [62] Zhang Z H, Liu Z F, Lu J F, et al. The sintering mechanism in spark plasma sintering: proof of the occurrence of spark discharge [J]. Scripta Materialia, 2014, 81: 56-59.
- [63] Guillon O, Gonzalez-Julian J, Dargatz B, et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments [J]. Advanced Engineering Materials, 2014, 16(7): 830-849.
- [64] Sonber J K, Murthy T S R C, Subramanian C, et al. Processing methods for ultra high temperature ceramics [M] // MAX Phases and Ultra-High Temperature Ceramics for Extreme Environments, Hershey: Engineering Science Reference, 2013: 180-202.
- [65] Langer J, Hoffmann M J, Guillon O. Direct comparison between hot pressing and electric field-assisted sintering of submicron alumina [J]. Acta Materialia, 2009, 57(18): 5454-5465.
- [66] Chen W H, Chen I C, Cheng H C, et al. Influence of structural defect on thermal-mechanical properties of phosphorene sheets [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(6): 3225-3232.
- [67] Tang G D, Wen Q, Yang T, et al. Rock-salt-type nanoprecipitates lead to high thermoelectric performance in undoped polycrystalline SnSe [J]. RSC Advances, 2017, 7(14): 8258-8263.
- [68] Baghbanzadeh M, Carbone L, Cozzoli P D, et al. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(48): 11312-11359.
- [69] Li B, Xie Y, Huang J, et al. Solvothermal route to tin monoselenide bulk single crystal with different morphologies [J]. Inorganic Chemistry, 2000, 39(10): 2061-2064.
- [70] Li Y W, Li F, Dong J F, et al. Enhanced mid-temperature thermoelectric performance of textured SnSe polycrystals made of solvothermally synthesized powders [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4(10): 2047-2055.
- [71] Franzman M A, Schlenker C W, Thompson M E, et al. Solution-phase synthesis of SnSe nanocrystals for use in solar cells [J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(12): 4060-4061.

- [72] Liu X, Li Y, Zhou B, et al. Shape-controlled synthesis of SnE (E = S, Se) semiconductor nanocrystals for optoelectronics [J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(11): 3515-3521.
- [73] Drozd V E, Nikiforova I O, Bogevolnov V B, et al. ALD synthesis of SnSe layers and nanostructures [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2009, 42(12): 125306.
- [74] Indirajith R, Srinivasan T P, Ramamurthi K, et al. Synthesis, deposition and characterization of tin selenide thin films by thermal evaporation technique [J]. *Current Applied Physics*, 2010, 10(6): 1402-1406.
- [75] Deng Z C, Liu J D, Wang X, et al. Growth characteristics of Ag nanocrystalline thin films prepared by pulsed laser ablation in vacuum [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(9): 0903003.
邓泽超, 刘建东, 王旭, 等. 真空环境中脉冲激光烧蚀制备纳米银晶薄膜的生长特性 [J]. *中国激光*, 2019, 46(9): 0903003.
- [76] Mo G K, Liu J H, Zou Z L, et al. Preparation of low-resistivity GZO thin films using pulsed laser deposition and investigation of optoelectronic properties [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(10): 1003001.
莫观孔, 刘家辉, 邹卓良, 等. 脉冲激光沉积法制备低阻掺镓氧化锌薄膜及其光电性能 [J]. *中国激光*, 2019, 46(10): 1003001.
- [77] Sun W F, Hong R J, Tao C X, et al. Pulsed-laser-modified plasmon properties of metal nanofilms [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(1): 0103001.
孙文峰, 洪瑞金, 陶春先, 等. 脉冲激光改性金属纳米薄膜的等离子体特性 [J]. *中国激光*, 2020, 47(1): 0103001.
- [78] He Y, Lu P, Shi X, et al. Ultrahigh thermoelectric performance in mosaic crystals [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(24): 3639-3644.
- [79] Cai B W, Li J H, Sun H, et al. Sodium doped polycrystalline SnSe: high pressure synthesis and thermoelectric properties [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 1014-1019.
- [80] Ge Z H, Song D S, Chong X Y, et al. Boosting the thermoelectric performance of (Na, K)-codoped polycrystalline SnSe by synergistic tailoring of the band structure and atomic-scale defect phonon scattering [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(28): 9714-9720.
- [81] Wei T R, Tan G, Zhang X, et al. Distinct impact of alkali-ion doping on electrical transport properties of thermoelectric p-type polycrystalline SnSe [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(28): 8875-8882.
- [82] Chien C H, Chang C C, Chen C L, et al. Facile chemical synthesis and enhanced thermoelectric properties of Ag doped SnSe nanocrystals [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(54): 34300-34306.
- [83] Wang S, Su X L, Bailey T P, et al. Optimizing the average power factor of p-type (Na, Ag) co-doped polycrystalline SnSe [J]. *RSC Advances*, 2019, 9(13): 7115-7122.
- [84] Singh N K, Bathula S, Gahtori B, et al. The effect of doping on thermoelectric performance of p-type SnSe: promising thermoelectric material [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 668: 152-158.
- [85] Jin M, Shao H Z, Hu H Y, et al. Single crystal growth of $\text{Sn}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}\text{Se}$ by a novel horizontal Bridgman method and its thermoelectric properties [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2017, 460: 112-116.
- [86] Li J C, Li D, Qin X Y, et al. Enhanced thermoelectric performance of p-type SnSe doped with Zn [J]. *Scripta Materialia*, 2017, 126: 6-10.
- [87] Chere E K, Zhang Q, Dahal K, et al. Studies on thermoelectric figure of merit of Na-doped p-type polycrystalline SnSe [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(5): 1848-1854.
- [88] Chang C, Tan Q, Pei Y L, et al. Raising thermoelectric performance of n-type SnSe via Br doping and Pb alloying [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(100): 98216-98220.
- [89] Kucek V, Plechacek T, Janicek P, et al. Thermoelectric properties of Tl-doped SnSe: a hint of phononic structure [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2016, 45(6): 2943-2949.
- [90] Wang X, Xu J T, Liu G Q, et al. Optimization of thermoelectric properties in n-type SnSe doped with BiCl_3 [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(8): 083902.
- [91] Han G, Popuri S R, Greer H F, et al. Chlorine-enabled electron doping in solution-synthesized SnSe thermoelectric nanomaterials [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(13): 1602328.
- [92] Li S, Wang Y M, Chen C, et al. Heavy doping by bromine to improve the thermoelectric properties of n-type polycrystalline SnSe [J]. *Advanced Science*, 2018, 5(9): 1800598.
- [93] Barrios-Salgado E, Nair M T S, Nair P K. Chemically deposited SnSe thin films: thermal stability and solar cell application [J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2014, 3(8): Q169-Q175.
- [94] Ding G, Gao G, Yao K. High-efficient thermoelectric materials: the case of orthorhombic IV-VI

- compounds[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 9567.
- [95] Quan D T. Electrical properties and optical absorption of SnSe evaporated thin films[J]. *Physica Status Solidi A*, 1984, 86(1): 421-426.
- [96] John K J, Pradeep B, Mathai E. Tin selenide (SnSe) thin films prepared by reactive evaporation [J]. *Journal of Materials Science*, 1994, 29(6): 1581-1583.
- [97] Teghil R, Giardini-Guidoni A, Mele A, et al. Laser induced ablation and epitaxial growth of SnSe [J]. *Thin Solid Films*, 1994, 241(1/2): 126-128.
- [98] Bhatt V P, Giresan K, Desai C F. Electrooptic properties of polycrystalline SnSe thin films [J]. *Crystal Research and Technology*, 1989, 24(2): 187-192.
- [99] Pathinettam P D, Marikani A, Murali K R. Electrical and photoelectrical properties of vacuum deposited SnSe thin films[J]. *Crystal Research and Technology*, 2000, 35(8): 949-957.
- [100] Abd El-Rahman K F, Darwish A A A, El-Shazly E A A. Electrical and photovoltaic properties of SnSe/Si heterojunction [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2014, 25: 123-129.
- [101] Reddy M V R, Gedi S, Pejjai B, et al. Perspectives on SnSe-based thin film solar cells: a comprehensive review[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(6): 5491-5508.
- [102] Xue M Z, Yao J, Cheng S C, et al. Lithium electrochemistry of a novel SnSe thin-film anode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(2): A270-A274.
- [103] Wang X F, Liu B, Xiang Q Y, et al. Spray-painted binder-free SnSe electrodes for high-performance energy-storage devices[J]. *ChemSusChem*, 2014, 7(1): 308-313.
- [104] Zhang L, Lu L, Zhang D C, et al. Dual-buffered SnSe@CNFs as negative electrode with outstanding lithium storage performance [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 209: 423-429.
- [105] Park G D, Lee J H, Kang Y C. Superior Na-ion storage properties of high aspect ratio SnSe nanoplates prepared by a spray pyrolysis process [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(23): 11889-11896.
- [106] Rongione N A, Li M, Wu H, et al. High-performance solution-processable flexible SnSe nanosheet films for lower grade waste heat recovery [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(3): 1800774.
- [107] Tsotsas E, Martin H. Thermal conductivity of packed beds: a review [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 1987, 22(1): 19-37.
- [108] Heo S H, Jo S, Kim H S, et al. Composition change-driven texturing and doping in solution-processed SnSe thermoelectric thin films[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 864.
- [109] Zhang F, Zang Y, Huang D, et al. Flexible and self-powered temperature-pressure dual-parameter sensors using microstructure-frame-supported organic thermoelectric materials [J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 8356.
- [110] Xu H W, Zhou J, Wang H, et al. Giant photonic response of Mexican-hat topological semiconductors for mid-infrared to terahertz applications [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(15): 6119-6126.
- [111] Zhou J, Zhang S H, Li J. Normal-to-topological insulator martensitic phase transition in group-IV monochalcogenides driven by light [J]. *NPG Asia Materials*, 2020, 12: 2.
- [112] Ren G K, Lan J L, Zhao L D, et al. Layered oxygen-containing thermoelectric materials: mechanisms, strategies, and beyond[J]. *Materials Today*, 2019, 29: 68-85.
- [113] Ju H, Kim J. Fabrication of conductive polymer/inorganic nanoparticles composite films: PEDOT with exfoliated tin selenide nanosheets for polymer-based thermoelectric devices [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 297: 66-73.
- [114] Matsunaga T, Yamada N, Kojima R, et al. Phase-change materials: vibrational softening upon crystallization and its impact on thermal properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(12): 2232-2239.

Preparation Methods, Thermoelectric Properties, and Potential Applications of SnSe

Ran Yutong, Chen Wenduo, Zhu Hongwei*

School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Abstract

Significance With the rapid development of society, the traditional fossil energy is increasingly exhausted, and the problems of energy shortage and environmental pollution are becoming more and more serious. Human demand for clean and efficient energy is becoming more and more urgent. Vigorously developing new energy has become the core issue of nowadays society. Now, a variety of new and sustainable energy sources are emerging, such as wind energy, solar energy, biomass energy, and water energy. Thermal power generation is one of the hot new energy sources. The thermoelectric conversion efficiency is directly proportional to the thermoelectric merit of thermoelectric materials. Tin selenide (SnSe) has a thermoelectric merit value of 2.6 (923 K), which is one of the materials with the highest thermoelectric conversion efficiency and is widely used in many fields. However, the preparation method needs to be improved, and the thermoelectric properties of media and low temperature properties are not excellent. Therefore, the research progress of SnSe is reviewed in order to find a way to improve its preparation process and further enhance its thermoelectric properties.

Progress This review paper first introduces the basic structure and characteristics of SnSe. Then, the current research progress is reviewed from three aspects. The first is the preparation process. There are many ways to prepare different SnSe, such as single crystal, polycrystalline, and thin film. The main preparation methods of single crystal SnSe are Bridgman method and temperature gradient method (Fig. 6), with strict crystal growth conditions and high production cost. The preparation methods of polycrystalline (Fig. 7) mainly include spark plasma sintering, hot pressing, hydrothermal method, solvothermal method, and heat injection method, and the solution method can obtain relatively higher thermoelectric properties. The preparation methods of thin films (Fig. 10) are mainly atmospheric pressure chemical vapor deposition, atomic layer deposition, thermal vapor deposition, pulsed laser deposition, molecular beam epitaxy, and magnetron sputtering. Chemical vapor deposition is commonly used. Molecular beam epitaxy can achieve accurate control of epitaxial layer at atomic scale, but the growth process is complex and the cost is high. The thermoelectric properties of SnSe are closely related to its structure and doping state. The thermoelectric properties of SnSe with different doping states (Table 1) and different preparation methods (Fig. 12) are summarized. At present, the thermoelectric properties of undoped p-type single crystal SnSe and Ag doped p-type polycrystalline SnSe are the best. In addition, SnSe also possesses excellent photoelectric (thermoelectric) properties. The optical absorption band and absorption capacity can be controlled by the number of layers and band gap of SnSe. The photoelectric (thermoelectric) properties of SnSe in bulk and thin film states are introduced, and the applications of SnSe in photothermoelectric devices are discussed. The last aspect is potential applications of SnSe, which can be divided into photovoltaic devices, sodium-ion and lithium-ion batteries, flexible devices, topological crystalline insulators, and phase change memory.

Conclusion and Prospect In summary, there are still some problems in the research of SnSe: 1) the preparation conditions of SnSe are strict and the cost is high; 2) the thermoelectric properties of polycrystalline SnSe are still far lower than that of single crystal and need to be further optimized; 3) compared with traditional thermoelectric materials, the thermoelectric properties of SnSe in low temperature region are not ideal; 4) in terms of the new generation of flexible wearable devices, there are few research reports on SnSe. It should try to combine SnSe thin films with more flexible materials to make new self-powered devices. The following approaches are expected to improve the properties of SnSe.

1) Appropriate element doping. For example, doping SnSe single crystal with Na or Ag and optimizing carrier concentration can reduce the peak value of pyroelectric merit (Z_T) to medium temperature range; hole doping can optimize Fermi level, and enhance Seebeck coefficient and power factor, so as to improve thermoelectric performance.

2) Other materials with similar crystal structures (such as black phosphorus, GeSe and SnS) are used to

composite with SnSe, which is expected to further reduce the optimal temperature of the device.

3) An appropriate preparation method is selected. For example, the solution method can effectively reduce the temperature range of peak Z_T and improve the average Z_T value. In the synthesis process, defects such as vacancy, crystal size, and type can be effectively controlled by adjusting the kinetic conditions (such as solvent, temperature, time, and catalyst), so as to improve the thermoelectric properties. The orientation and defects of the materials can be better controlled and the thermoelectric properties can be further improved by combining the preparation methods with complementary advantages.

4) In recent years, more and more new thermoelectric performance optimization technologies, such as magnetic interaction, introducing texture, adjusting bonding properties, and enhancing anharmonic bonding, have been paid attention to. The above methods can be used to optimize the thermoelectric performance of SnSe.

Key words materials; semiconductor materials; tin selenide; thermoelectric properties; photoelectric (thermoelectric) properties

OCIS codes 160.6000; 160.4236