

中图分类号: TN304
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2019) 04-0215-20
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2019.04.001



单晶 SnSe 热电材料研究进展

张闪闪¹, 闫艳慈^{1,2}, 彭坤岭^{1,2}, 吴宏^{1,2}, 张梦珂¹, 李承骏¹,
汤晓丹¹, 郭莉杰¹, 卢旭¹, 王国玉², 周小元¹

¹重庆大学 物理学院, 重庆 400000

²中国科学院大学 重庆绿色智能技术研究院, 重庆 400700

摘要: 热电材料是一种环境友好型的新能源转换材料。随着社会的发展, 越来越多的热电材料被开发利用。单晶 SnSe 热电材料因其优异的热电性能成为热电研究领域的“明星材料”。截至目前, *p* 型 SnSe 单晶材料在 *b* 方向上获得了 2.6@923 K 的高热电优值, *n* 型 SnSe 单晶材料在层间方向的 *ZT* 值高达 2.8@773 K。本文以单晶 SnSe 热电材料的研究进展为主线, 阐明了 SnSe 单晶优异热电性能的根源, 概述了单晶 SnSe 的生长方法, 总结了优化单晶 SnSe 热电性能的途径 (包括电学方面的能带工程和载流子浓度优化以及热学方面的点缺陷调控等), 最后简要回顾了近几年单晶 SnSe 的发展状况。

关键词: 热电材料; 单晶 SnSe; 低热导率; 电学性能; 热电优值

A Review on the Single Crystals SnSe Thermoelectrics

ZHANG Shan-Shan¹, YAN Yan-Ci^{1,2}, PENG Kun-Ling^{1,2}, WU Hong^{1,2},
ZHANG Meng-Ke¹, LI Cheng-Jun¹, TANG Xiao-Dan¹, GUO Li-Jie¹,
LU Xu¹, WANG Guo-Yu², ZHOU Xiao-Yuan¹

¹ College of Physics, Chongqing University, Chongqing 400000, China

² Chongqing Institute of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences,
Chongqing 400700, China

Abstract: Thermoelectrics are advanced energy conversion materials. During the past decades, more and more thermoelectrics have been exploited and single crystals SnSe has become one "star material" in thermoelectric community due to its superior thermoelectric properties. Up to now, high

收稿日期: 2018-12-12

收到修改稿日期: 2018-12-16

基金项目: 国家自然科学基金 (51472036; 11674040); 重庆大学中央高校基金 (2018CDQYWL0048; 2018CDPTCG0001/26); 软凝聚态物理及智能材料研究重庆市重点实验室开放基金 (2018CDJDWL0011)。

第一作者: 张闪闪 (1993 -), 女, 湖北襄阳人, 硕士研究生。E-mail: shan08610218@foxmail.com。

通讯作者: 周小元 (1982 -), 女, 浙江湖州人, 研究员。E-mail: xiaoyuan2013@cqu.edu.cn。

figure-of-merit of 2.6 at 923 K along b axis for p -type SnSe single crystals and 2.8 at 773 K for n -type SnSe single crystals along out of plane were obtained. In this paper, based on the thorough investigation of single crystal SnSe, we clarify the origin of the excellent properties of SnSe, and summarize the synthetic methods and strategies to optimize the thermoelectric properties of single crystal SnSe, including band engineering, carrier concentration optimization and point defects engineering to reduce the thermal conductivity. Finally, we highlight the development of single crystals SnSe in recent years and shed some light on further improvement of this system for future study.

Keywords: Thermoelectrics; Single crystals SnSe; Low thermal conductivity; Electrical property; The figure of merit

热电转换技术是一种可以在固体材料中实现电能与热能直接转化的技术^[1-5]。近年来, 科学家们把其作为一种清洁能源技术进行了广泛研究。热电器件具有体积小、无机械转动、无噪音、稳定性高、维护成本低、绿色无污染等优点, 使得热电材料的研究得到了广泛关注^[6,7]。目前, 制约热电转换技术大规模应用的主要因素是其较低转换效率 (基本低于 10%)。若想实现商业化生产, 转化效率要超过 20%。

热电转化效率可以表示为:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{ave}}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{ave}}} + T_C / T_H} \quad (1)$$

其中 T_C 和 T_H 分别为冷端温度和热端温度, $\Delta T = T_H - T_C$ 为温差, ZT_{ave} 为平均热电优值, 是衡量热电材料转换效率的重要指标。

根据式 (1) 可以看出, 材料的热电优值 ZT 越大, 转化效率就越高。当热电优值 ZT 达到 3 以上, 大规模的商业化应用才能成为现实。

探索高性能热电材料、提高已有热电材料的热电性能一直是热电研究者孜孜不倦的追求^[8]。材料的热电性能 ZT 可以表示为:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (2)$$

式中, T 为温度, σ 为电导率, κ 为热导率 (由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_L 组成), S 称为 Seebeck 系数。从式 (2) 可以看出, 要想获得高 ZT 值, 材料需要具备高的 Seebeck 系数 S , 高的电导率 σ 和低的热导率 κ 。实际上, 这几个参数之间是相互耦合的。比如随着载流子浓度的增加, σ 增加, Seebeck 系数 S 下降, 电子热导率升高, 这些耦合使得热电性能的调控充满了挑战^[9-12]。材料的晶格热导率 κ_L 由材料本征性质决定, 是唯一可以独立调控的参量。近年来, 最小化晶格热导率成为调控热电性能的一个重要方向, 主要是寻找本征低热导率的材料以及通过结构工程降低材料的晶格热导率^[13]。

许多热电材料的本征性能较差, 可以通过调控来提高性能。基于对传统热电材料的研究, 提升材料热电性能的方法包括电学性能和热学性能的优化。常见的电学性能调控方法包括载流子浓度优化^[14-17]、能带工程^[15,18,19]、引入共振能级调节^[20-23]、材料低维化^[24-28]、能量过滤效应^[29,30]等。其中载流子浓度优化是最有效的方法, 可以通过寻找适当的掺杂元素来实现载流子浓度优化以及费米能级位置的移动以提高电学性能。热学方面, 增强声子的散射从而降低声子平均自由程是降低晶格热导的关键。常见声子输运的调控包括点缺陷散射^[31,32]、晶界散射^[33-35]、位错缺陷散射^[36]、共振散射和 Rattle-like 散射^[37-39]等。寻找本征低热导材料^[13,40]也是研究方向之一。

SnSe 材料在低温属于 $Pnma$ 空间群 ($a = 11.521 \text{ \AA}$, $b = 4.163 \text{ \AA}$, $c = 4.440 \text{ \AA}$), 层与层之间由范德华力相结合, 是一种本征层状结构的新型热电材料, 强烈的晶格非谐性使其本征热导率较低。此外, SnSe 原料价格低廉、地壳储量丰富、环境友好等特点使其备受科研工作者关注^[41–43]。然而, 多晶 SnSe 的热电性能并不理想, 且具有各向异性^[44–46]。单晶 SnSe 具有较高的载流子迁移率和优异的热电性能。2014 年, 赵立东等人^[47]通过布里奇曼生长法生长了单晶 SnSe, 测试结果发现其 ZT 值高达 2.6 ($ZT = 2.6@923 \text{ K}$, b 方向), 打破了保持数十年的块体材料最大 ZT 值为 2.4 的记录, 成为当时 ZT 值最高的热电材料。

此后, 越来越多的研究者针对单晶 SnSe 热电性能的优化开展了大量的研究。图 1 是近 20 多年来所研究的几十种热电材料平均 ZT 值^[48]。从图中可以看出, 大部分热电材料平均 ZT 值都在 1.0 以下, 而一般相对较好的热电材料大多含有 Pb 或是 Te。Pb 有毒, Te 在地壳中含量较少且价格昂贵。图中显示平均热电优值最高的样品是 $\text{Sn}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$, 平均热电优值高达 1.6。2018 年, 赵立东等人运用 n 型 SnSe “二维声子/三维电荷”传输特性, 大幅度提高了 n 型 SnSe 单晶材料的热电性能, 实现了层间 ZT 值达到 2.8 的高性能, 该结果发表于 *Science*^[49]。由此, 我们不难推断, 开展 SnSe 单晶热电材料的研究具有深远意义。

本文将概述单晶 SnSe 的生长方法、单晶 SnSe 的结构与性质, 单晶 SnSe 热电性能的优化方法以及单晶 SnSe 的研究进展。

1 单晶 SnSe 的生长方法

晶体生长有多种方法, 包括光学浮区法、泡生法、气相运输、水平区熔法、溶剂热法、布里奇曼法、焰熔法、温度梯度生长法、助熔剂法、提拉法等^[50]。晶体生长方法的选择主要取决于材料的相图。图 2 示出了 Sn–Se 二元相图, 从图中可以看出 Sn–Se 系统存在两个组分的相 SnSe 和 SnSe_2 , 且二者都为同组分化合物。SnSe 单晶生长方法主要有四种: 布里奇曼晶体生长法、气相生长法、溶剂热法、温度梯度生长法^[51]。在这些方法中, 布里奇曼法是单晶生长最古老的方法之一, 也是生长块体单晶 SnSe 最常用的方法; 气相生长法是结晶和纯化固体不可或缺的方法; 溶剂热法已被广泛用于小尺度单晶的制备, 这些小尺度单晶常用作烧结块状热电材料的前驱体; 温度梯度生长法常被用于生长二维单晶材料。

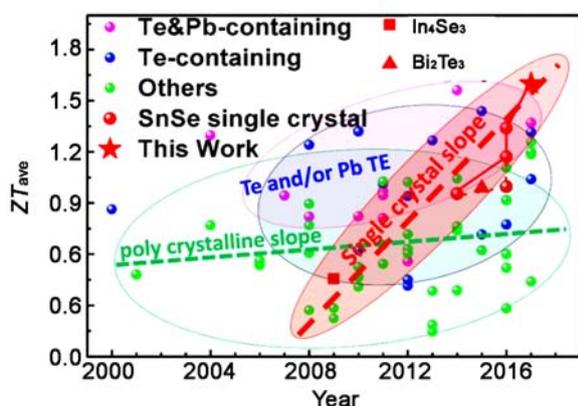


图 1 近些年报道的一些热电材料平均 ZT 值
Figure 1 Comparisons of the average ZT values for recently-reported thermoelectric materials

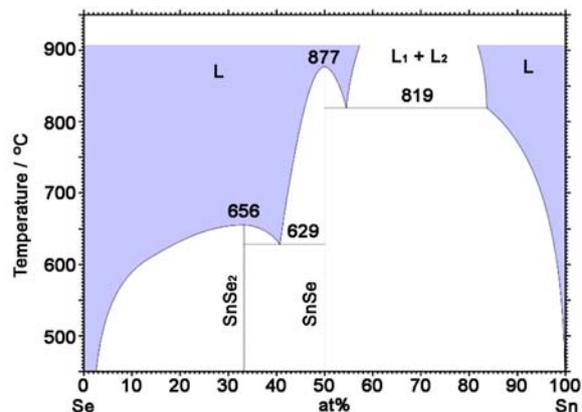


图 2 Sn–Se 二元相图
Figure 2 The phase diagram of Sn–Se binary system

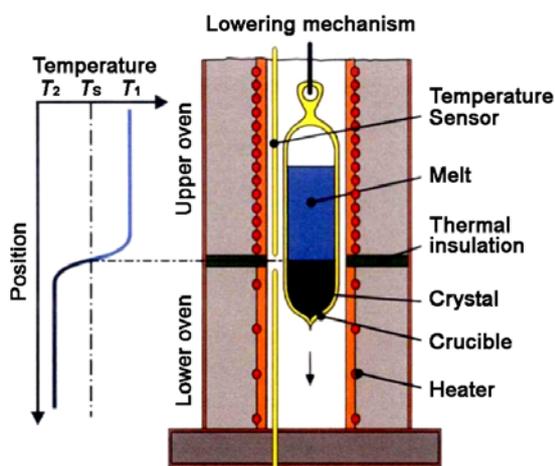


图 3 布里奇曼法示意图

Figure 3 Schematic diagram of Bridgman method

1.1 布里奇曼晶体生长法

布里奇曼晶体生长法 (Bridgman-Stockbarg method, B-S 法, 又称坩埚下降法) 是通过控制过冷度实现定向凝固生长晶体的方法。该技术是从熔体中生长晶体最简单的技术, 可生长的材料范围非常广泛^[52,53]。具体过程如下: 将要生长的材料封装在玻璃或石英管坩埚中, 坩埚的尖端呈圆锥形以增强单晶的成核, 坩埚放在具有一定温度梯度的生长炉内缓慢下降。物质熔化后, 坩埚逐渐从热区移至冷区, 在坩埚的底部首先形成过冷区域, 熔体在底部形成晶核并逐渐长大, 如图 3。

对于单晶 SnSe 而言, 将高纯度 (> 99.999%) 的 Sn、Se 粉末或锭体在手套箱中按配比称量并置于石英管中, 再置于具有一定温度梯度的加热炉中融化, 缓慢下降, 当坩埚底部温度降到熔点以下时, 熔体便开始结晶, 晶体随坩埚下降而持续长大, 直到完全结晶^[54,55]。

1.2 气相生长法

100 多年前, 化学气相传输法首次在矿物形成过程中得到认可。气相传输法在过去几十年中已经发展成结晶和纯化固体不可或缺的方法。如图 4 所示, 将多晶样品 A 和传输剂 B 封装在密闭的管中, 将管置于加热装置内为其提供反应所需的温场, 处于反应端的运输物质与样品 A 反应产生气态物质 AB, 后者在温度梯度驱动下扩散到达低温端; 在低温端, 气态物质 AB 分解并沉积成晶体 A。如果运输的介质恰好就是生长原料的一部分, 这一方法也可以称为自选择气相运输法^[54]。

SnSe 单晶的气相生长采用的就是自运输的方式: Se 在 1133 K 时是气相, 在原料端加入 Sn 和过量的 Se, 高温下 Sn 和 Se 反应生成 SnSe 而后在低端沉积。应用该方法可以很快地生长出片状单晶样品。但是, 因为 Se 过量会导致在样品中存在少量 SnSe₂。

1.3 水热/溶剂热法

按研究对象和目的的不同, 水热法可分为水热晶体生长、水热合成、水热处理和水热烧结等, 已成功应用于各种单晶生长、超细粉体和纳米薄膜的制备、超导体材料的制备和核废料的处理与固定等研究领域。

通常, 反应温度在 300 K ~ 473 K 之间的水热合成反应称为低温水热合成反应; 反应温度在 473 K 以上的反应称为高温水热反应。低温水热合成时反应温度较低, 为产品的大规模工业生产提供了有利条件, 更加受到人们的青睐。

水热和溶剂热可以让晶体的自身生长习性充分发挥, 为研究晶体生长规律、形成条件、生长习性、形貌控制和生长动力学等提供了非常理想的途径。此方法所得产物纯度高, 分散性好、

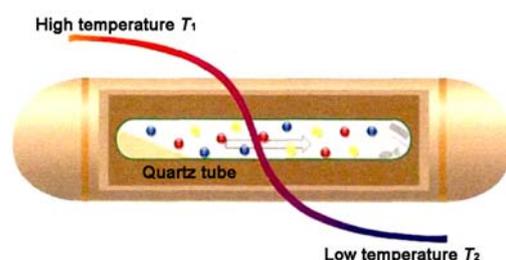


图 4 气相生长法示意图

Figure 4 Schematic diagram of vapor transport method

粒度易控制。

水热/溶剂热法也是获得 SnSe 的有效方法, 例如棒状和片状 SnSe 单晶。可以采用硒和无水氯化亚锡在使用聚四氟乙烯内衬的热压釜中生长单晶 SnSe。此方法反应条件温和, 可合成纯度高、结晶性好的产物。该方法易于控制, 可以通过调节不同的反应条件来控制单晶的形貌, 在单晶制备方面具有很大的应用前景^[56,57]。

1.4 温度梯度生长法

温度梯度生长法已被应用于二维材料的生长。该方法通过对流现象和加热元件密度的差异来产生温度梯度。图 5 是用于温度梯度生长发的立式炉示意图。从图中可以看到, 不用移动安瓿瓶, 只需温度梯度便可实现单晶的生长。温度可以通过电源或是一个 PID 温度控制器来实现精确控制。由于石英管的导热性, 热可以很容易传到安瓿瓶, 并产生均匀的横截面温度。热电偶放置于靠近安瓿瓶的炉内以便于精确读取温度^[55]。

温度梯度对于单晶 SnSe 的生长起着至关重要的作用。高纯度的 Sn 和 Se 粉末作为晶体生长的前驱物, 这些前驱物粒径最好小于 200 目, 以保证表面具有较大的活化能。具体生长过程如下: 首先将 Sn 粉和 Se 粉装入厚壁石英安瓿瓶中, 然后抽真空并且密封; 将安瓿瓶中的粉末混合装入立式炉。温度缓慢上升到 SnSe 的熔点之上, 并在该温度点保持适当时间, 最后将以适当的速度缓慢冷却至熔点以下, 最后迅速下降至室温^[55]。

2 材料的结构与性质

SnSe 单晶打破了保持 10 年的块体热电材料 ZT 值为 2.4 的记录, 一举成为目前已知的 ZT 值最

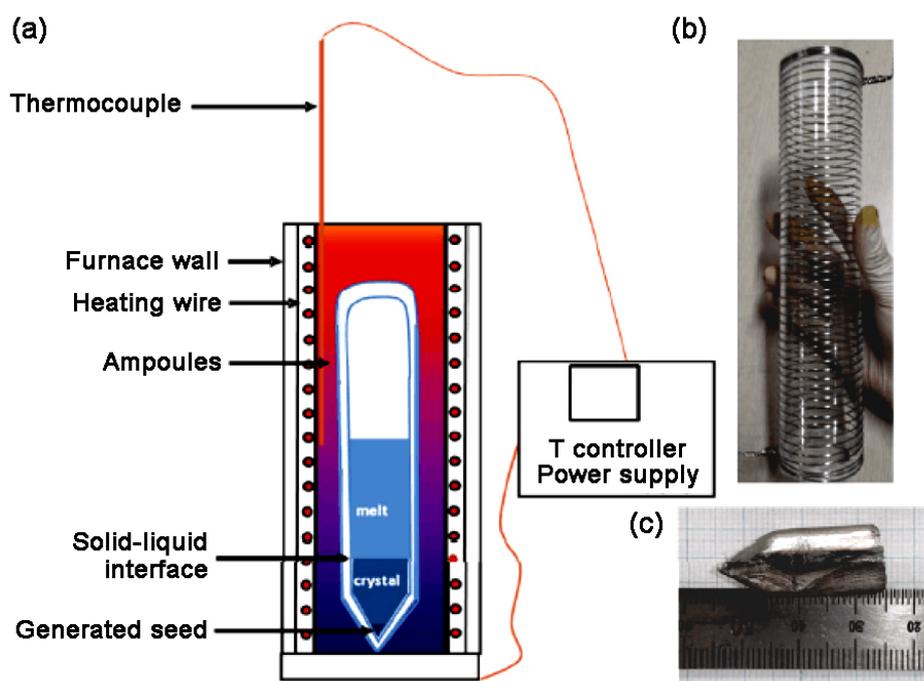


图 5 (a) 立式炉; (b) 立式炉加热器; (c) 温度梯度法生长出的 SnSe 锭体

Figure 5 (a) Temperature gradient vertical furnace; (b) vertical furnace's heater, and (c) single-crystal ingot of SnSe grown by using the temperature gradient technique

高的热电材料 (p 型 2.6, n 型 2.8)^[47,49,58]。此后, 人们对其开展了深入研究。下面从 SnSe 的基本结构、能带结构、低热导率机制等方面探讨 SnSe 高热电性能的内在机理。

2.1 SnSe 的基本结构

Sn 和 Se 原子的最外层电子排布分别是 $4d^{10}5s^25p^2$ 和 $4s^24p^4$ 。由于 Se 原子的电负性比 Sn 原子强, 所以 Se 更容易获得两个电子, 外层电子排布也相应地从 $4s^24p^4$ 变为了 $4s^24p^6$, 而 Sn 则失去两个电子变成了 $4d^{10}5s^25p^0$ 。这个 s^2p^2 杂化轨道使得每个原子都可以和其他三个原子形成共价键, 微观下就呈现为褶皱型表面。而且 Sn 原子 $5s$ 轨道的电子对其在晶体结构的扭曲也起着关键作用。不仅如此, 该电子对在某种程度上也影响着层间的相互作用力。

SnSe 晶体具有低温相和高温相两种晶体结构。室温下, SnSe 晶体沿着 a 、 b 、 c 三个轴方向的晶体结构如图 6 所示。SnSe 每个晶胞包含 8 个原子, 分布于相邻的两层。这些 Sn 原子排布成一个类似扭曲的八面体, 原子之间形成 6 个极性键, 其中三个是与同一层最近邻原子之间形成的强化学键, 两个是与同一层次近邻原子间形成的键连接, 最后一个是和相邻原子层原子形成的化学键。SnSe 属于 $Pnma$ 空间群 ($a = 11.52 \text{ \AA}$, $b = 4.15 \text{ \AA}$, $c = 4.45 \text{ \AA}$), 层与层之间由范德华力结合。如图 6 (a) 和图 6 (b) 所示, 在 bc 面上, 沿着 b 方向是之字形结构, 沿着 c 方向像“扶手椅”结构, Sn 和 Se 原子之间键长较短且键合紧密; 而 a 轴方向上两个原子层紧密结合, 然后以范德华力堆叠在一起, 原子之间键长长短相间。从图 6 (c) 可以明显看到一个 Sn 原子与周围 Se 原子形成了四种不同类型的化学键。这

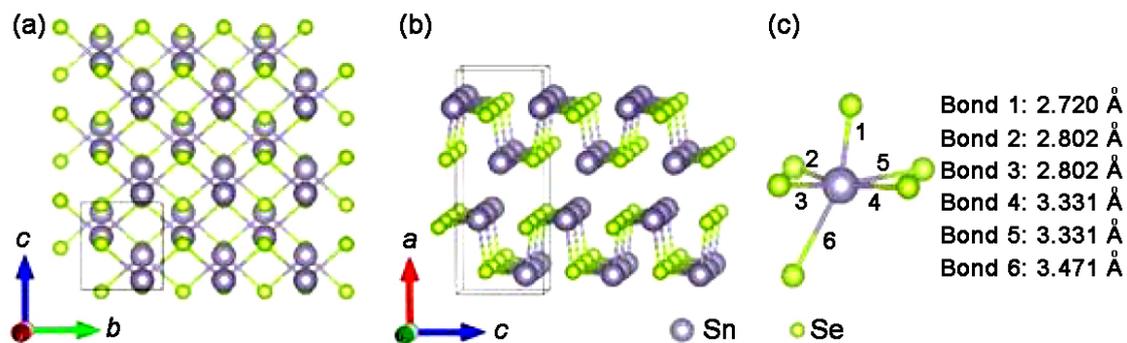


图 6 SnSe 的低温晶体结构 ($Pnma$)
Figure 6 Low-temperature lattice structure ($Pnma$) of SnSe

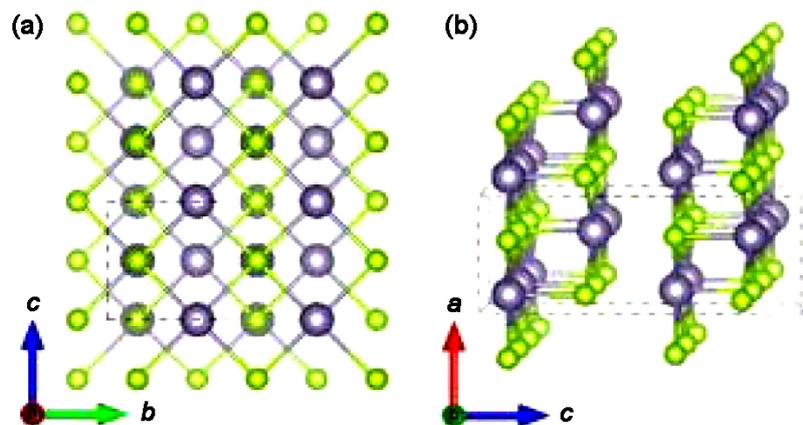


图 7 SnSe 的高温晶体结构 ($Cmcm$)
Figure 7 High-temperature lattice structure ($Cmcm$) of SnSe

就导致了该材料具有明显的各向异性特征。

SnSe 在 800 K 时发生可逆相变, 由正交的 $Pnma$ 空间群转变为正交的 $Cmcm$ 空间群 ($a = 11.71\text{\AA}$, $b = c = 4.30\text{\AA}$), 如图 7 所示, SnSe 的对称性提高一倍。

图 8 示出了 SnSe 晶格常数随温度的变化情况。可以看出, 随着温度的升高, a 、 b 轴的晶格常数持续增大, c 轴晶格常数持续减小; 相变发生以后趋势变缓。晶胞体积也随着温度的升高线性增大, 直到相变后增速变缓^[41]。

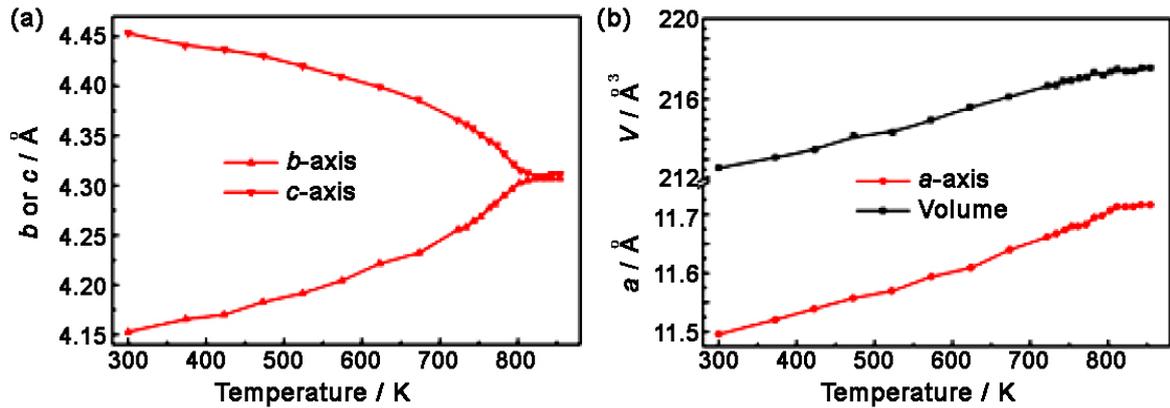


图 8 SnSe 晶格常数及晶胞体积随温度的变化
Figure 8 Temperature dependences of the lattice parameters and volume of SnSe

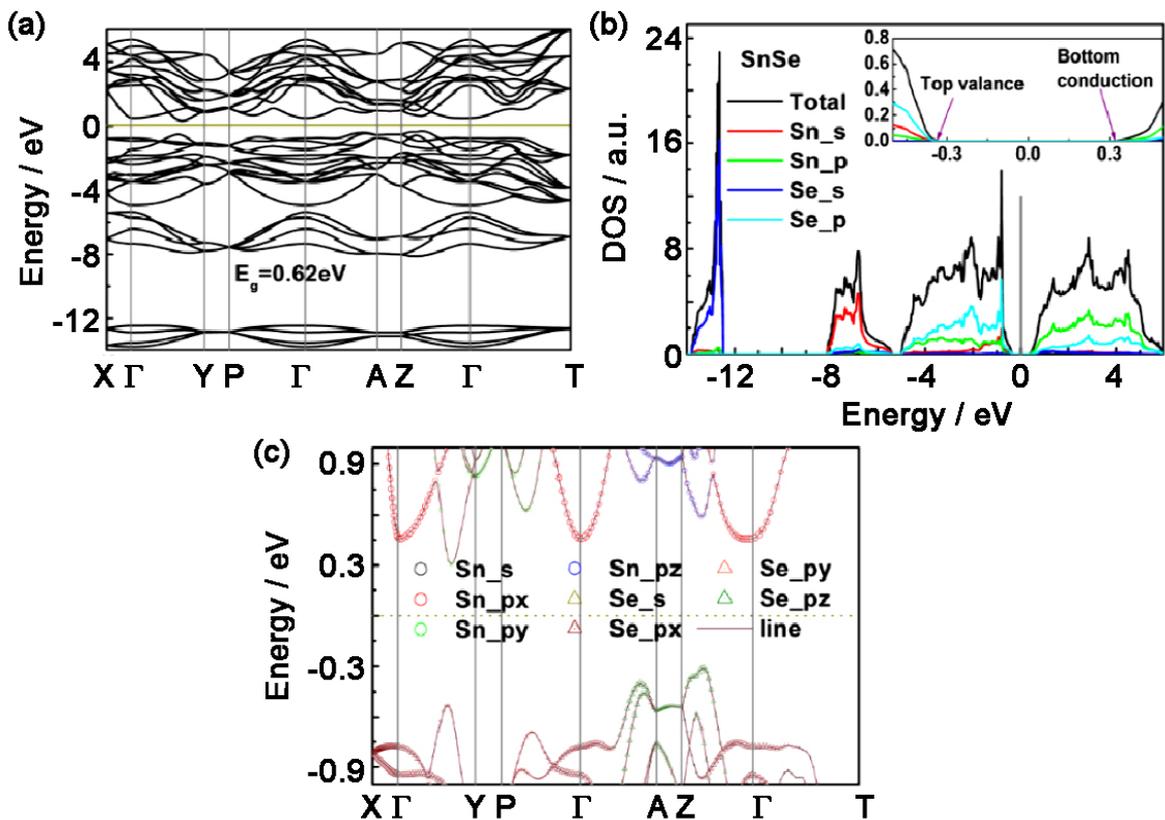


图 9 SnSe ($Pnma$) 的 (a) 能带结构、(b) 态密度及 (c) 轨道占据态
Figure 9 (a) The band structure, (b) DOS and (c) orbital occupation of SnSe ($Pnma$)

2.2 SnSe 的电子结构

图 9 给出了 SnSe 的能带结构、总的态密度以及分波态密度。从能带结构上可以看出, SnSe 为间接带隙, 带隙值为 0.62 eV, 小于实验所测得的光学带隙值 (0.8 eV ~ 0.9 eV), 这与密度泛函理论所用交换关联能有一定关系, 但不影响带边结构^[59,60]。如图 9 (b) 所示, 能带主要可以分为三部分: 从 -14 eV 到 -5 eV 内属于第一部分, 它主要由 Sn 的 5s 轨道和 Se 的 4s 轨道组成 (Se 的 4s 电子轨道能量范围为 -14 eV ~ -12 eV, Sn 的 5s 电子轨道的能量范围为 -8 eV ~ -5 eV); -5 eV 到费米能级附近主要由 Se 的 4p 电子轨道组成; 费米能级以上的位置主要由 Sn 的 5p 电子轨道组成。图 9 (c) 所示的带边能带结构图进一步说明了电子轨道占据情况。图中显示, 价带顶主要由 Se 的 p_z 轨道组成, 说明对于 p 型 SnSe 参与运输的电子轨道主要是 p_z 轨道; 导带底的轨道主要由 Sn 的 py 轨道组成, 同时在带底不远处的 Γ 点主要由 Sn 的 px 轨道占据, 当 n 型掺杂量足够大的时候, Γ 点可以参与电学运输。

图 9 (b) 中的插图是价带顶和导带底的态密度。从总态密度可以看出, 价带顶附近态密度的倾斜度比导带底附近的态密度倾斜度大。由 Mott 表达式, 相同载流子浓度的前提下, 总态密度的倾斜度越大, Seebeck 系数也就会越大。同时, 从图 9 (c) 可以看到, 价带顶的带边结构要比导带底的带边结构复杂, 有望实现多载流子运输。

2.3 SnSe 的低热导率机制

2014 年, 赵立东等人^[47]报导了单晶 SnSe 的优异热电性能, 并指出其具有超低的晶格热导率。材料的声子谱特性决定了材料的晶格热导率。这里我们分析该材料的低热导率机制。

根据 Slack 提出的晶格热导率表达式:

$$\kappa_L = A \frac{\overline{M}\theta_D^3\delta}{\gamma^2 n^{2/3} T} \quad (3)$$

式中, n 为原胞中的原子个数, δ 为每个原子的平均体积, θ 为 Debye 温度, \overline{M} 为晶体中原子的平均质量, A 是一个经验常数。 γ 称为 Gruneisen 常数, 用于表征材料的晶格非谐性。显然, 材料的晶格非谐性越强 (γ 越大), 晶格热导率就越低^[53,61-63]。

图 10 (a) 所示为 SnSe 晶体的声子谱。从图中可以看出, 光学模的最高频率接近 6 THz, 这个值低于传统热电材料 CoSb₃ (8 THz) 和 Mg₂Si (10 THz) 的最高光学频率。此外, CoSb₃ 和 Mg₂Si 的最高声学支频率分别约为 2.3 THz 和 6.2 THz, 都高于 SnSe 的声学支最高频率 1.6 THz^[64,65]。声学支的低频率暗示着该材料可能具有低的声速。图 10 (b) 给出了各个声学支的 Gruneisen 常数色散关系, 可以看到布里渊区中心会有较大的 Gruneisen 常数, $\Gamma \rightarrow X(a)$ 的 Gruneisen 常数异常大。在全温区, 平均 Gruneisen 常数随温度变化的关系如图 10 (c) 所示, 平均值基本维持在 5 左右, 说明了该体系应具有较强的非谐性, 也即很低的晶格热导率。

由该声子谱得出了 $\Gamma \rightarrow X(a)$ 、 $\Gamma \rightarrow Y(b)$ 、 $\Gamma \rightarrow Z(c)$ 三个方向的声学支横波和纵波的 Debye 温度、声速以及平均 Gruneisen 常数, 结果列于表 1。可以看出 a 方向的声速很低, 同时具有很大的 Gruneisen 常数, 说明 a 方向应具有相当低的晶格热导率。同时, 发现 b 方向的横波声速尽管较低, 但纵波声速却达到 3479 m/s, 远高于其他方向的纵波声速, 这可能导致相对较高的晶格热导率。此外, 还发现在 $\Gamma \rightarrow X(a)$ 方向上的第 20 条光学模具有异常大的声速, 达到 3819 m/s, 超过 b 方向的最大声速, 这说明当声子被完全激发的时候, 这条光学模可能会增大晶格热导率。此外, 除了 X 方向附近, 从布里渊区中心到第一布里渊区边界之间的大部分光学支斜率较大, 即具有较大的声子群速度, 较大

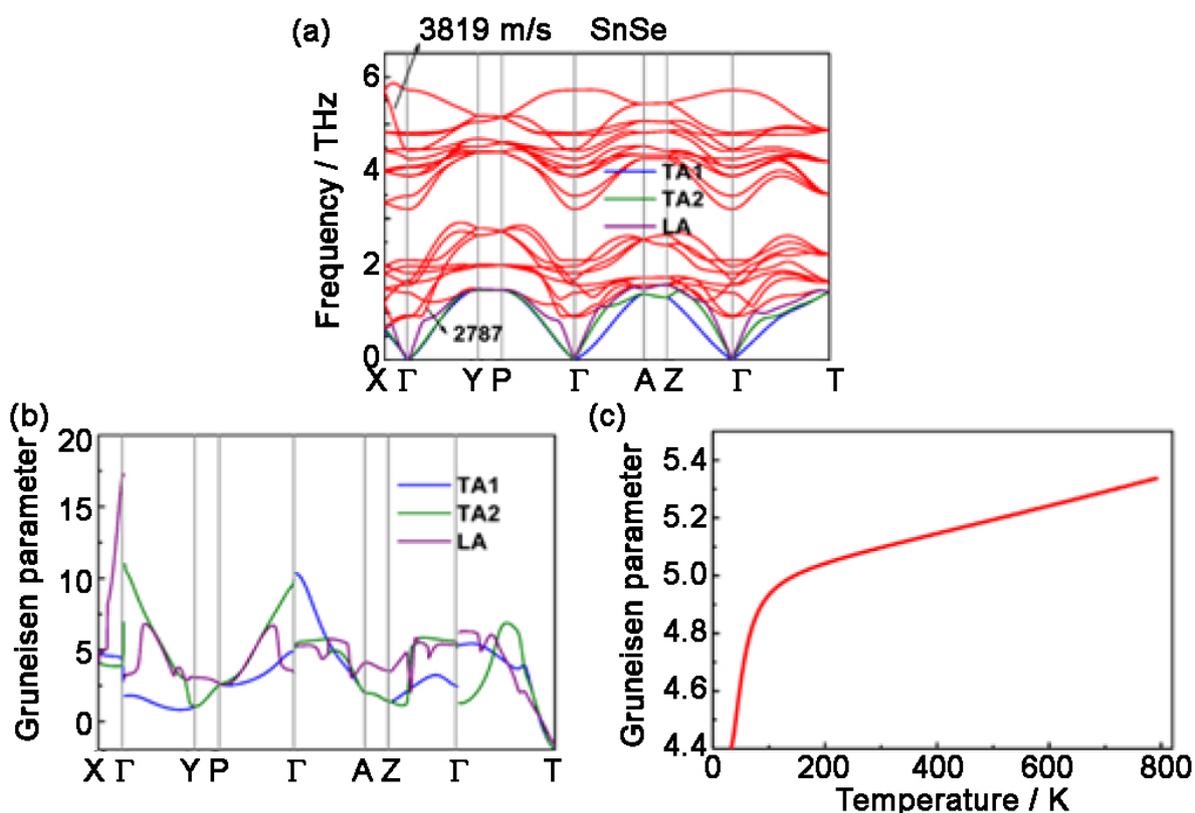


图 10 (a) SnSe 的声子谱; (b) Gruneisen 常数色散关系; (c) Gruneisen 常数随温度的变化关系
 Figure 10 (a) Theoretically calculated phonon dispersion, (b) Gruneisen dispersion, and (c) temperature dependence of Gruneisen parameter of SnSe

群速度的光学声子会参与热输运, 从而增加热导率。

从声子谱中可以看出 X 点附近和 Γ 点附近的最低横波光学模具有明显的软化现象, 尤其是 X 点附近的最低光学模。同时, 在 $\Gamma \rightarrow X(a)$ 方向上的最低光学模和纵波声学模有强烈的光声耦合现象, 严重压低了声学模, 也压低了该方向的声速, 如表 1 所示。图 11 (a) 是 Γ 点的最低光学模, 可以看到原子的振动是沿 b 轴方向并且是范德华层之间的相对振动; 而图 11 (b) 中的次最低光学模原子振动是沿 c 轴方向, 并且也是范德华层之间的相对振动。这说明光学模式的软化是来自层内的集体同方向振动和层间的相对振动。图 11 (c) 和图 11 (d) 分别是 X 点的纵波声学模和最低光学模, 两图中显示纵波声学模型和最低光学模都是沿同一个方向振动。X 点的纵波声学模在一个晶胞中有一个 Sn 和一个 Se 原子不参与振动, 而最低光学模有一个 Se 原子不参与振动。这说明 SnSe 在 X 点附近光

表 1 SnSe 声学支横波、纵波的 Debye 温度、声速以及 Gruneisen 常数

Table 1 Debye temperatures, θ , of transverse (TA1/TA2) and longitudinal (LA), phonon velocities, v , and Gruneisen parameters, γ , along a -, b - and c -axis in low-temperature SnSe phase

	TA1			TA2			LA		
	θ / K	$v / m \cdot s^{-1}$	γ	θ / K	$v / m \cdot s^{-1}$	γ	θ / K	$v / m \cdot s^{-1}$	γ
a -axis	30	1069	4.5	31	1572	4.0	36	1698	9.8
b -axis	71	1568	1.8	71	1551	5.7	72	3479	5.8
c -axis	63	1248	2.6	71	2177	4.5	76	2784	4.8

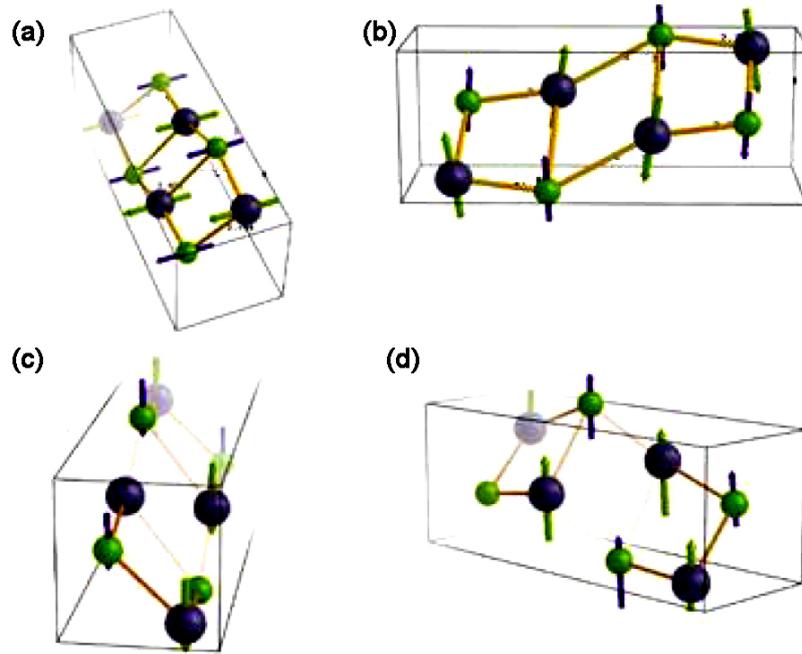


图 11 Γ 点的 (a) 最低光学模与 (b) 次低光学模; X 点的 (c) 声学纵波模和 (d) 最低光学模
Figure 11 (a, b) Minimum and second lowest optical vibration mode at Γ point;
(c, d) LA mode and minimum optical vibration mode at X point

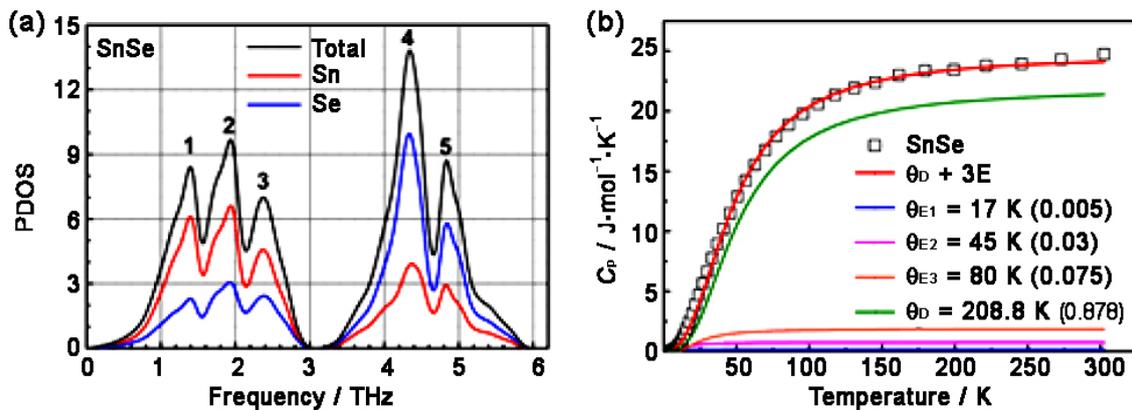


图 12 (a) 声子态密度以及 (b) 热容 C_p 组成
Figure 12 (a) Phonon DOS and (b) heat capacity C_p

声耦合是因为部分原子不参与晶体的集体振动, 从而导致该方向的声速较低, 同时也使此晶体在该方向有超低的晶格热导率。

SnSe 的声子态密度以及各原子分态密度如图 12 (a) 所示, 低频声子主要由 Sn 原子贡献, 而高频声子主要由 Se 贡献, 这是因为 Sn 原子比 Se 原子有更大的原子质量。实验测得的 SnSe 材料热容值 C_p 随温度的变化关系如图 12 (b) 中的空心方块曲线所示。通过 Debye 模型 + 爱因斯坦谐振子拟合发现该体系的 Debye 温度为 208 K, 这正好是总态密度中第四个峰位所对应的声子温度; 该体系的三个爱因斯坦谐振子温度中较大的两个值, 基本对应了总态密度的第一和第二峰位的声子温度。这说明爱因斯坦谐振子所对应的局域振动主要由 Sn 原子贡献。图 12 (b) 括号中的值为 Debye 模型贡献的 C_p 和爱因斯坦谐振子贡献的 C_p 的比例。爱因斯坦谐振子所占比例较小, 说明该体系的局域振动较弱^[66,67]。

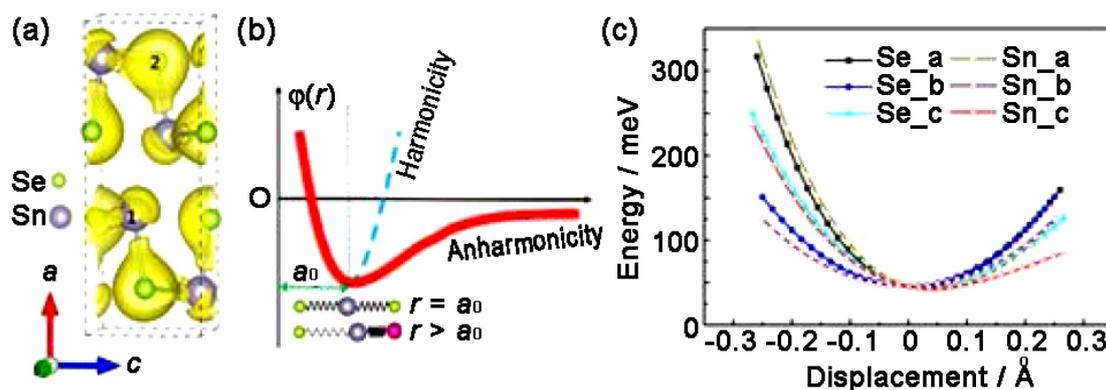


图 13 (a) 晶体电荷密度分布; (b) 非谐性示意图; (c) 原子位移与势能之间的关系
Figure 13 (a) Charge density of SnSe at -5 eV; (b) schematic of anharmonicity; (c) potential with atomic off-center displacement

图 13 (a) 是 SnSe 晶体在电荷密度为 $0.25 \text{ e}/\text{\AA}^3$ 的等值面分布图。SnSe 原子沿着范德华层间方向有一些孤立的电子云，这是 Sn 的 $5s$ 孤对电子。由于该电子对不与其他电子配对成键，所以 Sn 原子在层间方向具有较强的非谐性，如图 13 (b)。同时，计算了图 13 (a) 中 1 号位置 Sn 原子和 2 号位置 Se 原子的原子位移与势能之间的关系，结果如图 13 (c) 所示。图中 0 点是平衡位置，原子位移的正负指原子分别沿晶轴 (a 轴、 b 轴或者 c 轴) 的正反方向移动。从图 13 (c) 所示能量与位移关系可见，原子在 b 方向的振动是完全谐性的，在 a 和 c 方向有较强的非谐性，尤其是 a 方向具有极强的非谐性。此外，还可以观察到 Sn 原子在 a 、 c 方向的非谐作用都强于 Se 原子^[40,41,68]。

3 单晶 SnSe 的电、热输运性能的优化方法

单晶 SnSe 自 2014 年报道以来就引起了广泛的关注，然而未掺杂的低温相 SnSe ($Pnma$) 平均热电优值相对较差。对于本征 SnSe，由于其载流子浓度相对较低，可以通过适当的掺杂来优化其载流子浓度；由于 SnSe 能带结构复杂，具有能量差异较小的多重局域价带特征，因此可以在优化载流子的基础上，通过材料的能带结构调整来进一步提高其热电性能；SnSe 虽具有本征的较低热导，但仍可以通过点缺陷对声子的散射来进一步降低其晶格热导率。

3.1 调整能带结构和优化载流子浓度

与经典热电材料 PbTe 、 Bi_2Te_3 的电导率相比，SnSe 电导率明显较低。低电导率的主要原因在于 SnSe 是含有较低固有缺陷浓度的半导体，载流子浓度相对较低，实验上获得的本征 p 型材料载流子浓度约为 10^{17} cm^{-3} ，而热电材料最优化载流子浓度一般在 $10^{19} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ，因此 SnSe 在载流子浓度方面有很大的提升空间^[14,69,70]。

赵立东等人^[71]和彭坤岭等人^[72]通过在 Sn 位置上掺杂元素 Na 和 Ag，在较宽温度范围内得到了优异的热电性能。

如图 14 所示，当掺杂 3 mol% Na 时，在 b 方向上实现了平均 ZT 值大于 1.17，最大 ZT 在 800 K 时达到 2。室温下掺杂样品的功率因子 (Power Factor, PF) 是 $2.8 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ ，相比本征 SnSe 样品 ($0.24 \text{ mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) 提高了一个数量级。图 15 示出了一些理论计算的结果。如图 15 (a) 所示，随着 Na 掺杂量的增加，样品的费米能级位置不断下降。图 15 (b) 是相关能带的位置，可以看出，当掺杂浓度较高时，费米能级穿过了次级能带。图 15 (c) 是计算得到的不同能级位置时载流子浓度，从中

可以看出, 当费米能级下移时, 载流子浓度不断增大。因此通过 Na 元素的 *p* 型掺杂, 费米能级下移, 价带带边变平缓, 参与运输的载流子袋增多, 这就实现了材料的多带运输, 进而实现了载流子浓度两个数量级的提升 ($\text{Sn}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Se}$: $8.22 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ @ 300 K)。载流子浓度上升, 电导率也相应地提升了两个数量级, 最终达到了优化载流子浓度和大幅度提升电学性能的目的, 从而获得了全温区的高 *ZT*。

对于 Ag 掺杂的单晶 SnSe, 如图 14 (a) 所示, 当 Ag 掺杂为 3 mol% 时, 在 800 K 时在 *b* 方向

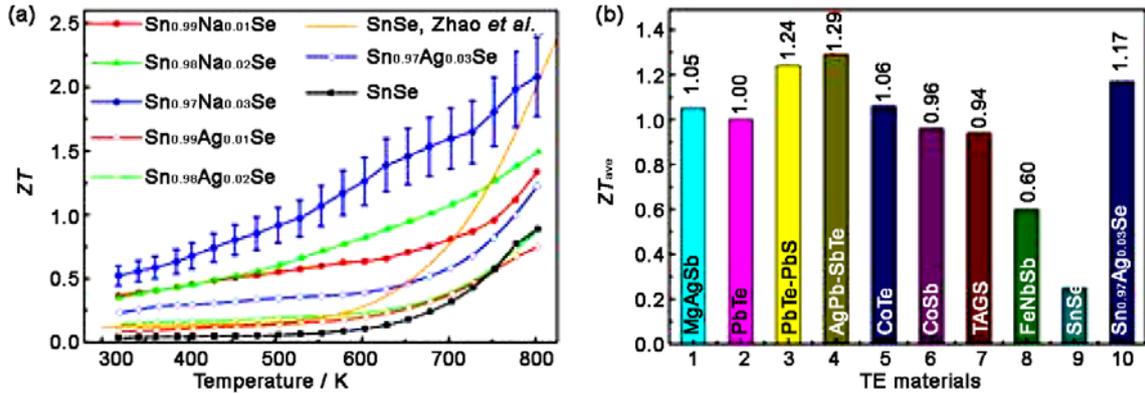


图 14 (a) Sn_{1-x}R_xSe 系列样品的全温热电优值; (b) 多种材料的平均 *ZT*

Figure 14 (a) Figure of merit of Sn_{1-x}R_xSe; (b) *ZT* values for several TE materials ranging from 300 to 800 K

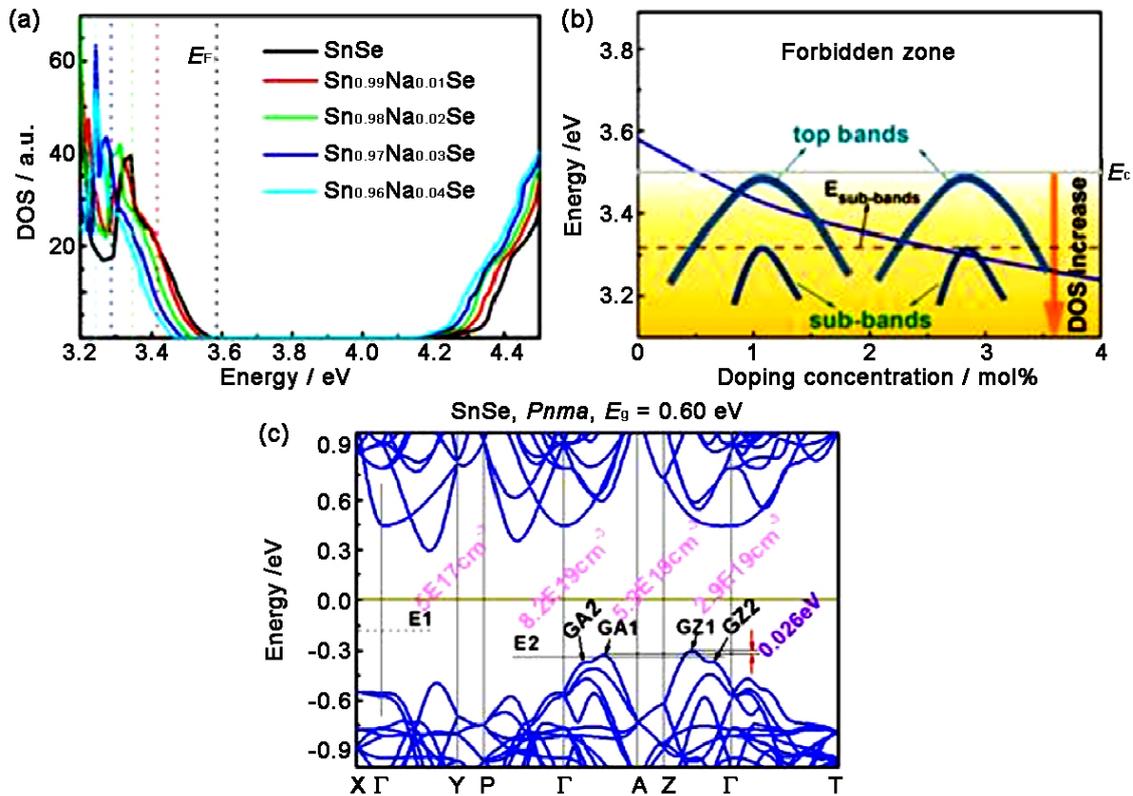


图 15 (a) *Pnma* 结构 Sn_{1-x}Na_xSe (*x* = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04) 的费米能级位置; (b) 费米能级位置与掺杂浓度的关系; (c) 刚带模型下计算得到不同费米能级位置的载流子浓度

Figure 15 Density of states in the *Pnma* phase of SnSe: (a) the total DOS of Sn_{1-x}Na_xSe; (b) the Fermi level as a function of doping concentration and temperature; (c) carrier density with different energy levels by rigid band approximate calculations

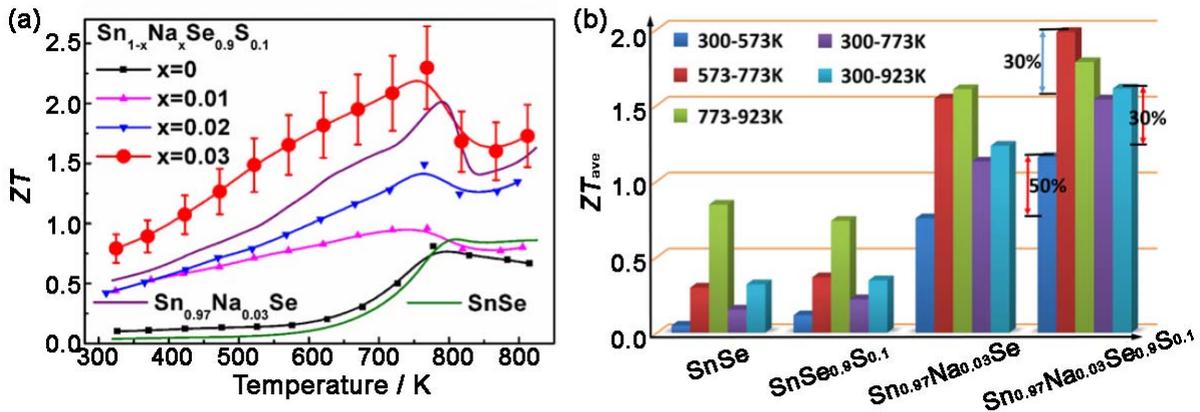


图 16 $\text{Sn}_{1-x}\text{Na}_x\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 单晶系列样品 (a) 沿 b 方向上的热电优值以及 (b) 在不同温度区间的平均 ZT 值
 Figure 16 (a) The dimensionless thermoelectric figure of merit ZT for $\text{Sn}_{1-x}\text{Na}_x\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ ($x = 0, 0.01, 0.02$ and 0.03) single crystals along the crystallographic b -axis and (b) the average ZT at different temperature intervals.

上获得了最大 ZT 值 1。相较于掺杂 3 mol% Na 的材料,低载流子浓度 ($\text{Sn}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}\text{Se}$: $1.27 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ @ 300 K) 使得 Ag 掺杂表现出低的电导率,从而 PF 也低于 3 mol% Na 掺杂的材料^[72]。

赵立东等人^[71]也研究了 Na 掺杂的效应,发现当掺杂量为 1.5 mol% 时,在 b 方向上获得了最大 ZT 值 2 @ 873 K。

理论研究表明,当单晶 SnSe 重掺杂时,费米能级移动,调控了载流子浓度,从而在中低温区使得其热电性能得到提升。其机理来源于 SnSe 复杂的价带结构,拥有不同有效质量和迁移率的价带之间能隙小,当费米能级进入和接近多个价带时可实现多个价带同时参与运输^[58,71,72]。

进一步的理论计算表明,在 Se 位置上固溶 S 元素可以使 SnSe 能带发生改变,让第三带和第四带更加靠近第一带^[73]。在 $\text{SnSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 的基础上,彭坤岭等人^[74]通过掺杂 Na 元素,使费米能级移动到第三带和第四带附近,改变了参与运输的载流子袋,进一步优化了载流子浓度,极大地提高了热电性能。研究表明四带运输结果让材料的功率因子 PF 提高了 40% 以上,室温时到达 $4.2 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。但在 600 K 以上,费米能级的上移则导致了原本能参与电运输的第三带和第四带不再参与运输,故 600 K 以后的功率因子提高幅度缓慢。S 元素的固溶和 Na 元素的掺杂引入点缺陷,散射声子,从而降低了热导率,后面将有更详细说明。

通过对 SnSe 材料体系进行电声协调优化,可以使 $\text{Sn}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 单晶样品的常温 ZT 值达到 0.8,并在 773 K 获得了 2.3 的峰值 ZT ,同时在 300 K ~ 773 K 温度范围内和 300 K ~ 923 K 温度范围内分别获得了 1.53 和 1.60 的高平均 ZT 值,如图 16 所示。可以看到,通过优化,平均 ZT 获得大幅提升,提升幅度超过 30%^[48,74]。

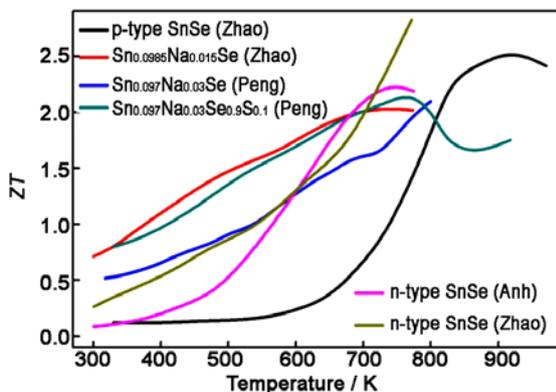


图 17 单晶 SnSe 的 ZT 值汇总图
 Figure 17 Summary of ZT for single crystal SnSe

对于 n 型单晶 SnSe, Anh 等人^[75]通过在 Sn 位置上掺杂 Bi 元素来调控其 n 型的热电性能。未掺杂的 p 型 SnSe 单晶载流子浓度在 773 K 为 $5.2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,通过掺入 Bi 实现了 n 型掺杂后,最终在 773 K 时载流子浓度达到 $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,此时对应的 ZT 值为 2.2。

前面提到, SnSe 材料在 800 K 时存在一个

从 $Pnma$ 到 $Cmcm$ 的相变, 同步辐射实验测试发现该相变从 600 K 便开始持续发生。Chang 等人^[49] 利用该持续相变特性, 通过 Br 掺杂使轻导带和重导带经历了一个简并收敛和退简并收敛的过程。通过这一过程, 优化了迁移率, 同时保持了较大的 Seebeck 系数, 使得 SnSe 在 773 K 时达到最大 ZT 值 2.8, 且在整个温度范围内都保持较高的电传输性能。图 17 是上述单晶 SnSe 的 ZT 值随温度的变化关系。

3.2 点缺陷降低 SnSe 材料的热导率

对于热电材料, 晶界作为散射中心散射声子从而降低晶格热导率, 这种散射中心也会散射电子从而退化电学性能^[13,48]。然而, 对于无晶界且拥有本征低热导率单晶 SnSe 而言, 尽管没有晶界散射声子, 其他类型的缺陷 (比如点缺陷和位错) 也导致晶格热导率的降低, 而缺陷的引入则可以通过固溶或是掺杂来实现。

在 SnSe 体系中可以通过掺杂 Ag 和 Na 来降低晶格热导率。但值得注意的是, Ag 的掺杂对晶格热导率的影响小于 Na (如图 18 所示), 这是因为 Ag 的离子半径和质量大小与 Sn 相当, 引入的质量场波动和应力场波动较小, 对晶格热导率的降低效果不明显; 而 Na 离子的半径和质量要比 Sn 小很多, 能够引入较强的质量场和应力场波动, 所以 Na 元素的掺入能较大幅度地降低晶格热导率。因此, 杂质原子质量和半径大小对声子运输的影响很大^[72]。

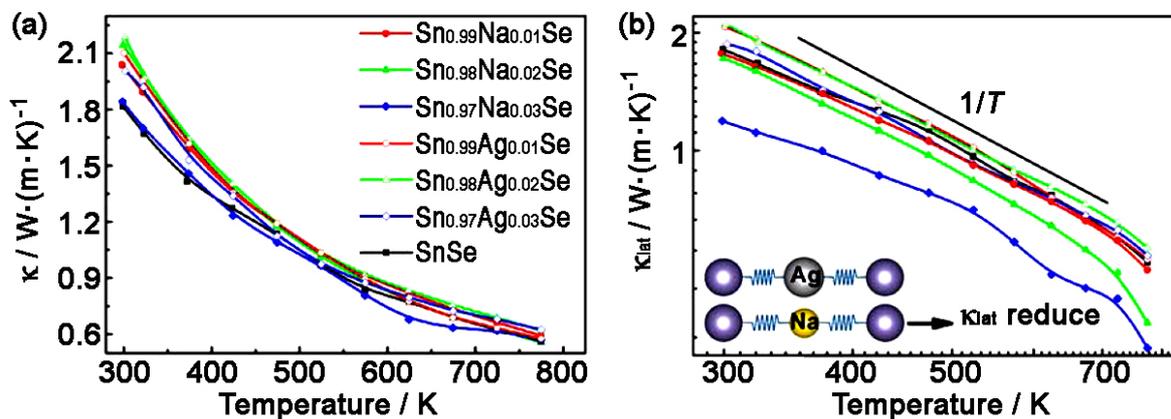


图 18 $\text{Sn}_{1-x}\text{R}_x\text{Se}$ 系列样品的 (a) 总热导率和 (b) 晶格热导率
Figure 18 The thermal properties as a function of temperature for $\text{Sn}_{1-x}\text{R}_x\text{Se}$:
(a) total thermal conductivity; (b) lattice thermal conductivity

与纯 SnSe 单晶相比, 在 SnSe 单晶中固溶元素 S 后形成的 $\text{SnSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 固溶体晶格热导率在 600 K 以下有轻微的下降 [图 19 (b)], 这说明在 SnSe 体系中等电子替换所形成的点缺陷在降低晶格热导率方面的作用有限, 这是因为等电子替换对原子周围的电子云影响较小, 更不会影响其他原子周围的电荷分布。在 $\text{SnSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 的基础上进行不等价替换 (用 Na 原子部分替换 Sn 原子) 后, Na 原子与周围原子形成的键长、键角会发生极大变化, 同时也影响了基体其他原子之间的成键情况, 如图 19 (c) 所示, 即 Na 原子的掺杂不仅使 Na 原子成为了点缺陷原子, 同时还使其周围的原子成为了“点缺陷”原子, 扭曲了部分晶格原子排列, 形成大量的“伪点缺陷”原子去散射声子, 同时大量的 S 元素固溶也形成了部分点缺陷来散射声子, 最终导致晶格热导率进一步下降^[63,74]。

通过固溶和掺杂实现了对单晶 SnSe 的热学性能调控, 晶格热导率逐渐降低, 如图 20 所示。结合上述提到的能带工程调节, 实现了对 SnSe 的电声运输性质的协同优化。

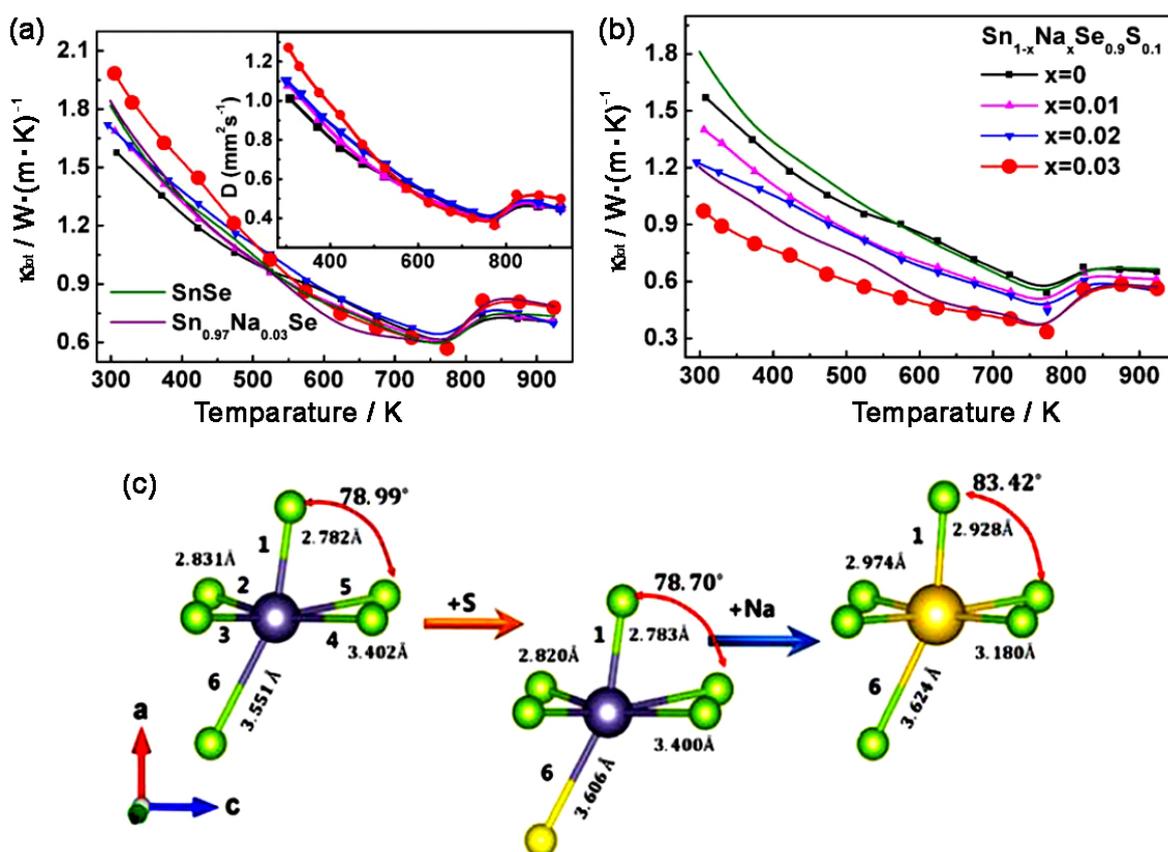


图 19 Sn_{1-x}Na_xSe_{0.9}S_{0.1} 单晶系列样品沿 *b* 方向上的 (a) 总热导率和 (b) 晶格热导率; (c) 高度扭曲的 SnSe₆ 多面体, 其中分别使用 Na 和 S 替换 Sn 和 Se 元素

Figure 19 (a) The total and (b) the lattice thermal conductivity as a function of temperature along the *b*-axis direction of Sn_{1-x}Na_xSe_{0.9}S_{0.1} single crystal; (c) The highly distorted SnSe₆ coordination polyhedron caused by S/Se and Na/Sn substitution.

4 单晶 SnSe 的研究进展

在上世纪 70 年代, 一些学者生长出了 SnSe 小晶体, 但质量相对较差。在当时 SnSe 作为大家熟知的半导体材料, 主要用于太阳能电池及相变记忆合金材料等方面, 对其热电性能的研究相对较少^[69,76]。2014 年, 赵立东等人^[47]发现采用布里奇曼法生长的单晶 *ZT* 值高达 2.6。这个高 *ZT* 值打破了保持十年之久的块体材料 *ZT* 最高值记录 (之前的 *ZT* 最高值为 2.4), 成为当时所知的 *ZT* 值最高的热电材料 (*ZT* = 2.6 @923 K, *b* 方向)。在此之后, 大家对该材料进行了大量深入的研究。2016 年 Peng 等人^[72]通过在 Sn 位置上掺杂 Na, 通过能带工程使 SnSe 的电学性能得到了大幅的提高, 同时晶格热导率下降, 实现了电学和热学的协同调控, 最大 *ZT* 达到 2, 且全温区的 *ZT* 获得大幅提升, 平均值达到 1.17。同年, Zhao 等人^[71]也通过 Na 掺杂在全温区获得了平均

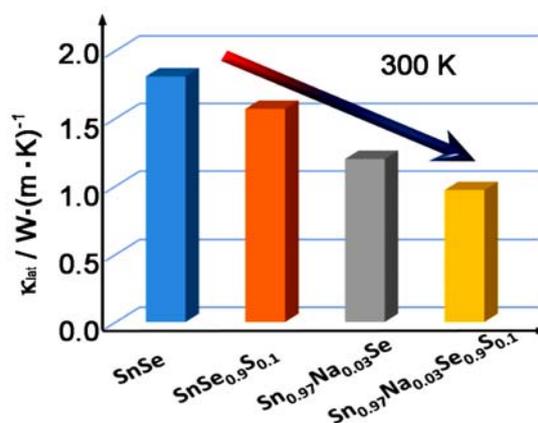


图 3.7 单晶 SnSe 晶格热导率随组分变化
Fig 3.7 the lattice thermal conductivity as a function of component

ZT 为 1.34 的材料, 实现了全温区 ZT 值的进一步提升。2018 年 Peng 等人^[74]在优化载流子的基础上, 进一步通过能带工程使材料多带参与输运, 使 $\text{Sn}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 同时在 300 K ~ 773 K 温度范围和 300 K ~ 923 K 温度范围分别获得了 1.53 和 1.60 的高平均 ZT 值。此时转换效率在全温段达到了 21%。

热电器件的应用必须有 ZT 值可匹配的 *n* 型材料, 因此提高 *n* 型 SnSe 单晶的热电性能至关重要。2016 年, Anh 等人^[75]通过 Bi 元素掺杂使 SnSe 单晶的 ZT 值达到了 2.2。2018 年, Zhao 等人^[49]也通过掺杂实现了电子在 *n* 型 SnSe 层间的隧穿, 此传输特性大幅提高了 *n* 型 SnSe 在整个温区热电性能。这一系列研究也为探索新型高效热电材料提供了新思路。

图 21 回顾了单晶 SnSe 平均 ZT 值的发展状况。图中显示, 近年来 SnSe 的平均 ZT 值不断增大。平均 ZT 决定着热电材料的转换效率。如果取 300 K 和 773 K 分别为低温端和高温端, SnSe 作为热电器件的 *p* 型材料搭配同样的 *n* 型材料, 可以装配出具有 16.7% 理论发电效率的热电器件。这个结果意味着开发一种同时具备性能优异、储量丰富且环境友好的热电材料已成为可能。在一个材料体系中, *n* 型和 *p* 型同时具有优越的热电性能也是 SnSe 所独有的特性。

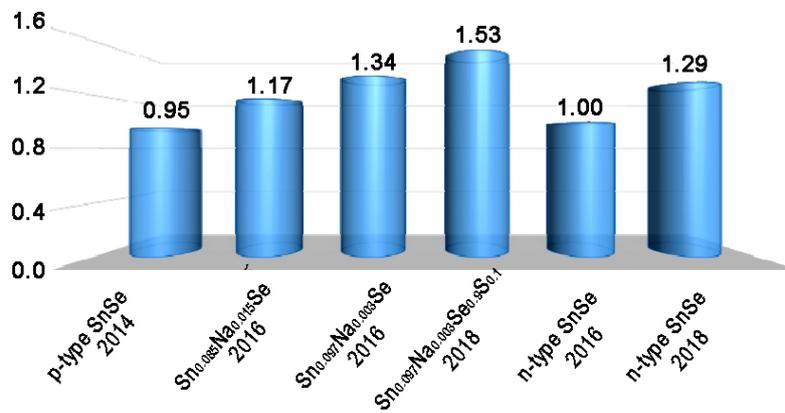


图 21 单晶 SnSe 的平均 ZT

Figure 21 The average zT for SnSe single crystals

5 总结与展望

相比于其他热电材料, 单晶 SnSe 具有层状结构、低的热导率和较高的 ZT 值, 被认为是中低温段很有应用前景的热电材料。此外, Sn、Se 在地球储量丰富, 且价格相对较低, 为 SnSe 的商业化应用提供了可能性。

然而, 单晶 SnSe 发展至今依然有一些问题亟待解决, 如: (1) SnSe 掺杂效率较低, 急需在增强对 SnSe 体系的深入认识基础上提高其掺杂效率; (2) 由于单晶生长是一个排除杂质的过程, 如何在生长单晶的过程中保证单晶掺杂均匀性是一个挑战; (3) SnSe 力学性能较差, 这也增加了其应用的难度。

根据理论计算, 预期高温 *n* 型 SnSe 的 ZT 可到达 3.1, 而 *p* 型 SnSe 则更高。因此, 进一步提高 SnSe 的性能任重而道远。在进一步优化性能的基础上, 如果单晶 SnSe 热电材料的掺杂效率、均匀性、力学性能等问题能够得到解决, 实现其工业化和商业化的应用则指日可待。

参考文献

- [1] DISALVO FJ. Thermoelectric cooling and power generation [J]. Science, 1999, 285 (5428): 703–706.

- [2] BUIST RJ, LAU PG. Thermoelectric power generator design and selection from TE cooling module specifications [R]. No. 97TH8291. Presented at 16th International Conference on Thermoelectrics. Germany, Dresden: 1997.
- [3] ALLADEEN AH, YANG SZ, LIU Y, et al. Thermoelectric waste heat recovery with cooling system for low gradient temperature using power conditioning to supply 28V to a DC bus [R]. Presented at 2017 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo, Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific). China, Harbin: 2017.
- [4] SHI X, CHEN LD. Thermoelectric materials step up [J]. *Nature Materials*, 2016, 15 (7): 691–692.
- [5] BEL LE. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems [J]. *Science*, 2008, 321 (5895): 1457–1461.
- [6] CHASMAR RP, STRATTON R. The thermoelectric figure of merit and its relation to thermoelectric generators [J]. *Journal of Electronics and Control*, 1959, 7 (1): 52–72.
- [7] SALES BC. Thermoelectric materials - smaller is cooler [J]. *Science*, 2002, 295 (5558): 1248–1249.
- [8] COLE T. Thermoelectric energy-conversion with solid electrolytes [J]. *Science*, 1983, 221 (4614): 915–920.
- [9] HU LP, ZHU TJ, LIU XH, et al. Point defect engineering of high-performance bismuth-telluride-based thermoelectric materials [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24 (33): 5211–5218.
- [10] VINEIS CJ, SHAKOURI A, MAJUMDAR A, et al. Nanostructured thermoelectrics: big efficiency gains from small features [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22 (36): 3970–3980.
- [11] BHATTACHARYA S, BOHAR A, BASU R, et al. High thermoelectric performance of $(\text{AgCrSe}_2)_{0.5}$ – $(\text{CuCrSe}_2)_{0.5}$ nano-composites having all-scale natural hierarchical architectures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2 (40): 17122–17129.
- [12] PEI YL, TAN GJ, FENG D, et al. Integrating band structure engineering with all-scale hierarchical structuring for high thermoelectric performance in PbTe system [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (3): 1601450.
- [13] CHEN ZW, ZHANG XY, PEI YZ. Manipulation of phonon transport in thermoelectrics [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30 (17): No. 1705617.
- [14] YANG J, XI LL, QIU WJ, et al. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory-experiment perspective [J]. *NPJ Computational Materials*, 2016, 2: No. 15015.
- [15] PEI YZ, SHI X, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics [J]. *Nature*, 2011, 473 (7345): 66–69.
- [16] LIN P, WITRA S, ZHAO LD, et al. The role of ionized impurity scattering on the thermoelectric performances of rock salt $\text{AgPb}_m\text{SnSe}_{2+m}$ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26 (28): 5149–5157.
- [17] FU CG, ZHU TJ, LIU YT, et al. Band engineering of high performance p-type FeNbSb based half-Heusler thermoelectric materials for figure of merit $ZT > 1$ [J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8 (1): 216–220.
- [18] LIU W, TAN XJ, YIN K, et al. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108 (16): No. 166601.
- [19] ZHANG JW, LIU RH, CHENG AN, et al. High-performance pseudocubic thermoelectric materials from non-cubic chalcopyrite compounds [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26 (23): 3848–3853.
- [20] ZHANG Q, LIAO BL, LAN YC, et al. High thermoelectric performance by resonant dopant indium in nanostructured SnTe [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110 (33): 13261–13266.
- [21] HRERMANS JP, JOVOVIC V, TOBERER ES, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states [J]. *Science*, 2008, 321 (5888): 554–557.
- [22] TAN GJ, SHI FY, HAO SQ, et al. Codoping in SnTe: enhancement of thermoelectric performance through synergy of resonance levels and band convergence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (15): 5100–5112.

- [23] TAN GJ, ZEIER WG, SHI FY, et al. High thermoelectric performance SnTe-In₂Te₃ solid solutions enabled by resonant levels and strong vacancy phonon scattering [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (22): 7801–7811.
- [24] HICKS LD, DRESSELHAUS MS. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J]. *Physical Review B*, 1993, 47 (19): 12727–12731.
- [25] HICKS LD, DRESSELHAUS MS. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor [J]. *Physical Review B*, 1993, 47 (24): 16631–16634.
- [26] DRESSELHAUS MS, CHEN G, TANG MY, et al. New directions for low-dimensional thermoelectric materials [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19 (8): 1043–1053.
- [27] VENKATASUBRAMANIAN R, SIIIVOLA E, COLPITTS T, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit [J]. *Nature*, 2001, 413 (6856): 597–602.
- [28] RHYEE JS, LEE KH, LEE SM, et al. Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in In₄Se_{3-δ} crystals [J]. *Nature*, 2009, 459 (7249): 965–968.
- [29] MARTIN J, WANG L, CHEN L, et al. Enhanced Seebeck coefficient through energy-barrier scattering in PbTe nanocomposites [J]. *Physical Review B*, 2009, 79 (11): No. 115311.
- [30] MAKONGO JPA, MISRA DK, ZHOU XY, et al. Simultaneous large enhancements in thermopower and electrical conductivity of bulk nanostructured half-Heusler alloys [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133 (46): 18843–18852.
- [31] PEI YZ, ZHENG LL, LI W, et al. Interstitial point defect scattering contributing to high thermoelectric performance in SnTe [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2016, 2 (6): No. 1600019.
- [32] FAN FJ, WANG YX, LIU XJ, et al. Large-scale colloidal synthesis of non-stoichiometric Cu₂ZnSnSe₄ nanocrystals for thermoelectric applications [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24 (46): 6158–6163.
- [33] XIE WJ, TANG XF, YAN YG, et al. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys [J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 94 (10): No. 102111.
- [34] TANG XD, WANG GW, ZHENG Y, et al. Ultra rapid fabrication of p-type Li-doped Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6} synthesized by unique melt spinning method [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 115: 52–56.
- [35] GUO LJ, WANG GW, PENG KL, et al. Melt spinning synthesis of p-type skutterudites: drastically speed up the process of high performance thermoelectrics [J]. *Scripta Materialia*, 2016, 116: 26–30.
- [36] LEE YH, SNYDER GJ, KIM SW, et al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics [J]. *Science*, 2015, 348 (6230): 109–114.
- [37] TANG YL, GIBBS ZM, AGIPITO LA, et al. Convergence of multi-valley bands as the electronic origin of high thermoelectric performance in CoSb₃ skutterudites [J]. *Nature Materials*, 2015, 14 (12): 1223–1228.
- [38] SHI X, YANG J, SALVADOR JR, et al. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134 (5): 2842–2842.
- [39] DU BL, SAIGA Y, KAJISA K, et al. Thermoelectric properties of p-type clathrate Ba_{8.0}Ga_{15.9}Zn_ySn_{30.1} single crystals with various carrier concentrations [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (5): 1830–1836.
- [40] TAN G, ZHAO LD, KANATZIDIS MG. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (19): 12123–12149.
- [41] LI CW, HONG J, MAY AF, et al. Orbitally driven giant phonon anharmonicity in SnSe [J]. *Nature Physics*, 2015, 11 (12): 1063–1069.
- [42] SUN Y, ZHONG Z, SHIRAKAWA T, et al. Rocksalt SnS and SnSe: native topological crystalline insulators [J]. *Physical Review B*, 2013, 88 (23): No. 235122.
- [43] TANIGUCHI M, JOHNSON RL, GHIJSEN J, et al. Core excitons and conduction-band structures in orthorhombic GeS, GeSe, SnS, and SnSe single crystals [J]. *Physical Review B*, 1990, 42 (6): 3634–3643.
- [44] SASSI S, CANDOLFI C, VANEY JB, et al. Assessment of the thermoelectric performance of polycrystalline p-type SnSe [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104 (21): No. 212105.
- [45] LENG HQ, ZHOU M, ZHAO J, et al. The thermoelectric performance of anisotropic SnSe doped with Na [J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (11): 9112–9116.

- [46] SINGH NK, BATHULA S, GAHTORIA 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 (25): 152–158.
- [47] ZHAO LD, LO SH, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals [J]. *Nature*, 2014, 508 (7496): 373–377.
- [48] ZHOU XY, YAN YC, LUX, et al. Routes for high-performance thermoelectric materials [J]. *Materials Today*, 2018, 21 (9): 974–988.
- [49] CHANG C, WU MH, HE DS, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals [J]. *Science*, 2018, 360 (6390): 778–783.
- [50] DHANARAJ, GOVINDHAN, KULLAIAH B, et al. *Springer Handbook of Crystal Growth* [M]. Mermany, Berlin: Springer Science & Business Media, 2010.
- [51] CHEN ZG, SHI X, ZHAO LD, et al. High-performance SnSe thermoelectric materials: progress and future challenge [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 283–346.
- [52] 姚连增. 晶体生长基础[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1995.
- [53] CAHILL DG, POHL RO, Heat-flow and lattice-vibrations in glasses [J]. *Solid State Communications*, 1989, 70 (10): 927–930.
- [54] 曹琳. SnSe 及 $Pb_xSn_{1-x}Se$ 的晶体生长、结构表征与物性研究[D]. 南京: 南京大学硕士学位论文, 2018.
- [55] NGUYEN VQ, KIM J, CHO S. A review of SnSe: growth and thermoelectric properties [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2018, 72 (8): 841–857.
- [56] LI B, XIE Y, HUANG JX, et al. Solvothermal route to tin monoselenide bulk single crystal with different morphologies [J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, 39 (10): 2061–2064.
- [57] 黄劲. 硫化锡和硒化锡纳米晶的溶剂热法合成及表征[D]. 青岛: 青岛科技大学硕士学位论文, 2006.
- [58] SEERRANO F, GHARSALLAH M, NEMES NM, et al. Record Seebeck coefficient and extremely low thermal conductivity in nanostructured SnSe [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106 (8): No. 083902.
- [59] PARENTEAU M, CARLONE C. Influence of temperature and pressure on the electronic-transitions in SnS and SnSe semiconductors [J]. *Physical Review B*, 1990, 41 (8): 5227–5234.
- [60] FERNANDES PA, SOUSA MG, SALOME P, et al. Thermodynamic pathway for the formation of SnSe and SnSe₂ polycrystalline thin films by selenization of metal precursors [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15 (47): 10278–10286.
- [61] WAN CL, PAN W, XU Q, et al. Effect of point defects on the thermal transport properties of $(La_xGd_{1-x})_2Zr_2O_7$: experiment and theoretical model [J]. *Physical Review B*, 2006, 74 (14): No. 144109.
- [62] SLACK GA. The thermal conductivity of nonmetallic crystals [J]. *Solid State Physics*, 1979, 34: 1–71.
- [63] SKOUG EJ, CAIN JD, MORELLI DT, et al. Lattice thermal conductivity of the Cu_3SbSe_4 – Cu_3SbS_4 solid solution [J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110 (2): No. 023501.
- [64] TAN XJ, LIU GQ, SHAO HZ, et al. Acoustic phonon softening and reduced thermal conductivity in $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ solid solutions [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110 (14): No. 143903.
- [65] GHOSEZ P, VEITHEN M. First-principles study of filled and unfilled antimony skutterudites [J]. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2007, 19 (9): No. 096002.
- [66] LARA-CURZIO E, MAY AF, DELAIRE O, et al. Low-temperature heat capacity and localized vibrational modes in natural and synthetic tetrahedrites [J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115 (19): No. 193515.
- [67] JANA MK, PAL K, WARANKAR A, et al. Intrinsic rattler-induced low thermal conductivity in zintl type $TlInTe_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (12): 4350–4353.
- [68] XIAO Y, CHANG C, PEI Y, et al. Origin of low thermal conductivity in SnSe [J]. *Physical Review B*, 2016, 94 (12): No. 125203.
- [69] 余小燕,何琴玉. 热电材料 SnSe 的性能与研究进展综述[J]. *功能材料*, 2016, 12: 22–31.
- [70] ROWE DM. *CRC Handbook of Thermoelectrics* [M]. USA, Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [71] ZHAO LD, TAN GJ, HAO SQ, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe [J]. *Science*, 2016, 351 (6269): 141–144.
- [72] PENG KL, LUX, 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.
- [73] ZHANG Q, CHERE EK, SUN JY, 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): No. 1500360.
- [74] PENG KL, ZHANG B, WU H, et al. Ultra-high average figure of merit in synergistic band engineered $\text{Sn}_x\text{Na}_{1-x}\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ single crystals [J]. *Materials Today*, 2018, 21 (5): 501–507.
- [75] DUONG AT, NGUYEN VQ, DUVJIR G, et al. Achieving $ZT = 2.2$ with Bi-doped n-type SnSe single crystals [J]. *Nature Communications*, 2016, 7: No. 13713.
- [76] MAIER H, DANIEL DR. SnSe single crystals: sublimation growth, deviation from stoichiometry and electrical properties [J]. *Journal of Electronic Materials*, 1977, 6 (6): 693–704.

※ ※



第一作者张闪闪, 女, 1993 年出生, 2016 年进入重庆大学物理学院攻读硕士学位。研究方向为热电材料。



通讯作者周小元, 女, 理学博士。2008 年香港理工大学应用物理系获博士学位, 2008 年至 2013 年先后在美国华盛顿大学及美国密西根大学从事博士后研究工作, 2013 年入选重庆大学百人计划特聘研究员, 2015 年当选重庆大学分析测试中心主任。目前担任中国材料研究学会热电材料及应用分会理事、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会理事、中国仪器仪表协会仪表功能材料分会第七届理事、高校分析测试中心研究会理事及青年部部长、教育部高等学校物理类专业教学指导委员会西南地区工作委员会委员, *Rare Metals* 杂志编委。Energy Environ. Sci.、Adv. Mater.、Adv. Energy Mater.、Chem. Mater. 等 SCI 国际期刊审稿人。近年来, 主要从事半导体热电材料及其应用方面研究, 先后主持国家自然科学基金项目 4 项, 发表 SCI 收录论文 100 余篇, SCI 他引 3700 余次, H 指数 28。已申请国家专利 9 项, 获授权 4 项。荣获 2018 年度国际热电学会青年科学家奖、2018 年度高层次留学人才回国资助、2016 年度中国科技新锐人物特别贡献奖、2017 年度第三批重庆市百千万工程领军人才。