

文章编号 1672-6634(2023)04-0059-08

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023020010

AgBiSe₂ 合金化稳定 SnSe 立方相结构 及其热电性能的研究

祝军亮¹, 李福金¹, 赵令浩^{1,2}, 赵德刚¹

(1. 济南大学 材料科学与工程学院, 山东 济南 250024; 2. 中国科学院 深圳先进技术研究院 广东 深圳 518055)

摘 要 SnSe 是一种具有简单结构的二元化合物。在约 793 K 时, SnSe 发生相变, 随温度的升高, SnSe 会从低对称低温相(*Pnma*)转变为高对称高温相(*Cmcm*)。除去这两种层状结构, 另一种立方相(*Fm $\bar{3}m$*)结构的 SnSe 也被热力学证明可以稳定存在。近年来, 正交相 SnSe 得到了广泛的发展, 亚稳态立方相 SnSe 作为有潜力热电材料的候选材料之一也受到了广泛的关注。通过真空熔融-退火-球磨-急速热压工艺合金化 Ag-BiSe₂ 来稳定 SnSe 的立方相结构。通过 AgBiSe₂ 的合金化可得到较高的载流子浓度和较强的声子缺陷散射。随着功率因子的增加, 热导率的减小, 样品的热电性能得到了显著提高。

关键词 SnSe; 热电材料; 立方相; 热电性能

中图分类号 TN37

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Study on the Structure and Thermoelectric Performance of SnSe Cubic Phase Stabilized by AgBiSe₂ Alloying

ZHU Junliang¹, LI Fujin¹, ZHAO Linghao^{1,2}, ZHAO Degang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Jinan, Jinan 250024, China; 2. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract SnSe is a binary compound with simple structure. At about 793 K, SnSe can undergo a phase transition. With the increase of temperature, SnSe can transform from low symmetric phase (*Pnma*) at low temperature to high symmetric phase (*Cmcm*) at high temperature. Apart from these two layered structures, another cubic phase (*Fm $\bar{3}m$*) SnSe has also been thermodynamically proved to exist stably. Recently, orthorhombic SnSe had an extensive development. The metastable cubic phase SnSe has received great attention as one of candidates of promising thermoelectric materials. Herein, the cubic phase of SnSe was stabilized by AgBiSe₂ alloying with a vacuum melting-annealing-ball milling-rapidly hot-pressing sintering process. The alloying of AgBiSe₂ resulted in the higher carrier concentration and stronger phonon defect scattering. With the increase of the power factor and the decrease of thermal conductivity, the thermoelectric performance of samples are significantly improved.

Key words SnSe; thermoelectric materials; cubic phase; thermoelectric performance

收稿日期: 2023-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(51772132); 济南市科研带头人工作室项目(2021GXRC082)资助

通讯作者: 赵德刚, 男, 汉族, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向: 热电转换材料与器件, E-mail: ms_zhaodg@ujn.edu.cn.

1 引言

自 20 世纪以来,化石燃料的大量消耗及其燃烧所带来的环境污染促使人们对新型能源材料的研究开发达到新的高潮。人们迫切渴望寻求清洁可再生的新型能源材料来代替传统的化石能源。热电材料因其无运动部件、无噪声、稳定性好、使用寿命长、应用场景广泛^[1]等优点而愈发受到人们的关注。热电材料是一种能够实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料,具有可逆性,是十分有望成为替代传统发电设备的新型能源材料。热电材料的转换效率是由无量纲的热电优值(ZT)所决定的。热电材料的 ZT 值由功率因子(PF)和绝对温度(T)的乘积与热导率(κ)之比所得。功率因子为塞贝克系数(S)的平方与电导率(σ)的乘积;热导率包含晶格热导率(κ_L)和电子热导率(κ_e)^[2]。通常,较高的电性能和较低的热导率符合对高 ZT 值热电材料的期望^[3]。但是,由于 σ 、 S 和 κ_e 之间存在相互耦合关系,使得热电材料 ZT 值的提高变得困难。人们通常通过提高材料的 PF 或降低材料的 κ 来提高热电材料的 ZT 值。在过去几十年里,通过纳米结构^[4,5]、能量过滤效应^[6]、能带结构工程^[7] 和多尺度分层结构^[8] 等多种手段,已经成功提高热电材料的 ZT 值。

多晶 SnSe 作为一种新兴的热电材料具有较低热导率,具有层片状结构的正交相 SnSe($Pnma$)因其优异的热电性能得到了广泛的研究^[9]。为提高层片状结构 SnSe 的 ZT 值,人们付出了诸多努力^[10-17]。但由于正交相 SnSe 电性能较差,其 ZT 值的提高始终受到限制。随着对 SnSe 热电材料进一步深入研究,具有优异热电性能的立方相 SnSe 逐渐成为众多热电材料中的优秀候选材料。相较于传统的正交相 SnSe 热电材料,立方相 SnSe 中的高度对称结构使其具有更大的简并数,有利于提高塞贝克系数。同时,立方相 SnSe 仍然保留着 Sn-Se 的非谐性键以及本征的低晶格热导率,上述都表明立方相 SnSe 具有巨大的热电潜力。

由于 SnSe 的 $Pnma$ 相与 $Fm\bar{3}m$ 相的形成能相差很小,因此立方相 SnSe 是一种在热力学上允许的结构^[18,19]。立方相 SnSe 的研究要追溯到 1967 年,采用高压外延生长技术在立方相衬底上,成功制备得到了立方相 SnSe 薄膜^[20]。近年来,在 Bi_2Se_3 衬底上通过分子外延束也成功制得了立方相 SnSe^[21]。但由于这些方法的制备条件复杂苛刻,且需要消耗大量的资源,所以立方相 SnSe 并不能像其他立方相 IV-VI 族化合物($PbTe$ 、 $PbSe$ 、 $SnTe$ 等)一样被广泛研究。最近, Wang 等人^[22] 通过热压成功将 SnSe- $AgSbSe_2$ 合金从正交相转化为立方相,并在 842 K 下取得了 0.82 的最大 ZT 值。另外, Liu 等人^[23] 报道了通过热压成功制备了 SnSe- $AgSbTe_2$ 立方相合金化样品,在 820 K 下取得了 1.00 的最大 ZT 值。

本文中通过真空熔融-退火-球磨工艺合金化 $AgBiSe_2$ 来诱导 SnSe 结晶过程中的原子排列方式。随着 SnSe 晶格中各元素原子的高度无序化排列,使得 SnSe 的构型熵显著增加,从而稳定 SnSe 的立方相结构。研究了所制备的 $Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe$ 合金化热电材料的电性能和热导率,结果表明,通过 $AgBiSe_2$ 的合金化可以有效改善 SnSe 的热电性能;随着 SnSe 的相结构发生转变,制备得到的 $Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe$ 样品的电性能得到了提高,同时使热导率降低。本文为提高 SnSe 热电材料的热电性能提供了一种可行方法。

2 实验部分

2.1 样品合成方法

高纯 Sn(99.99%)、Ag(99.99%)、Bi(99.99%) 和 Se(99.99%) 粉末根据 $Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe$ ($x=0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) 的化学计量比进行称量。将原料放置在石墨坩埚中,再真空密封进石英安瓿瓶中,放置在立式管式炉中,以 100 K/h 的升温速率加热到 1 223 K,在此温度下保温 6 h;然后,以 100 K/h 的降温速率降温到 873 K,并在此温度退火 24 h。退火结束后样品在炉内自然冷却至室温。得到的 $Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe$ 样品经过破碎和球磨 20 h 后,通过急速热压,在 60 MPa、753 K 下压制成直径为 12 mm,厚度约为 1.2 mm 的圆片。

2.2 样品表征与性能测试

采用日本理学公司生产的 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku Ultima IV)分析样品物相组成。采用扫描电子

显微镜(SEM, HITACHI-SU3500)进行形貌观察,采用能谱仪(EDS)对元素分布进行分析。对热压得到的Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe样品分别进行电传输性能和热传输性能测试。所有样品的电导率和塞贝克系数均采用市售商用设备(ZEM-3, ULVAC-RIKO)进行测定。所有测量温度均在300~750 K内。所有样品的热导率由公式 $\kappa = \rho DC_p$ 计算得出。式中, κ 为热导率, ρ 为密度, D 为热扩散系数, C_p 为比热容。对于比热容,我们使用Zhao等人^[24]的数据。采用德国耐驰公司的激光热导仪(Netzsch LFA-457),以激光闪光法在流动氩气气氛中测定了样品的热扩散系数。在0.8 T的常温可逆磁场下,采用范德堡技术测定了所有样品的载流子浓度和迁移率。

3 结果与讨论

图1(a)为Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe和纯SnSe样品的XRD图谱。所有样品均是球磨烘干后所得粉末,以证明所有样品在熔融结晶后就已经完成了相转变过程。如XRD图谱所示,纯SnSe的衍射峰与正交相SnSe的标准卡片(PDF # 48-1224)相对应。Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe($x=0.10, 0.15, 0.20$)样品展现出正交相和立方相的混合相。随着AgBiSe₂含量的增加,31°、37°、49°、64°峰逐渐衰减消失,表明正交相(*Pnma*)随着AgBiSe₂含量的增加逐渐消失。Sn_{0.50}Ag_{0.25}Bi_{0.25}Se样品则展现出完全的立方相(*Fm $\bar{3}m$*)结构,与标准卡片(PDF # 89-4781)进行比对,可以观察到所有衍射峰均完全对应。并且在 $x=0.20$ 时,正交相SnSe(*Pnma*)已经几乎全部转变为立方相(*Fm $\bar{3}m$*)。对比此前已有报道中的AgSbTe₂($x \geq 0.25$)^[23]样品,可以证明AgBiSe₂对SnSe的相转变过程展现出更为优异的促进效应。此外,随着AgBiSe₂含量的增加,所得烧结铸锭的内部结构形貌也发生了变化。如图1(b, c)所示,此前的层片状结构逐渐消失,表明样品已从正交相向立方相转变。

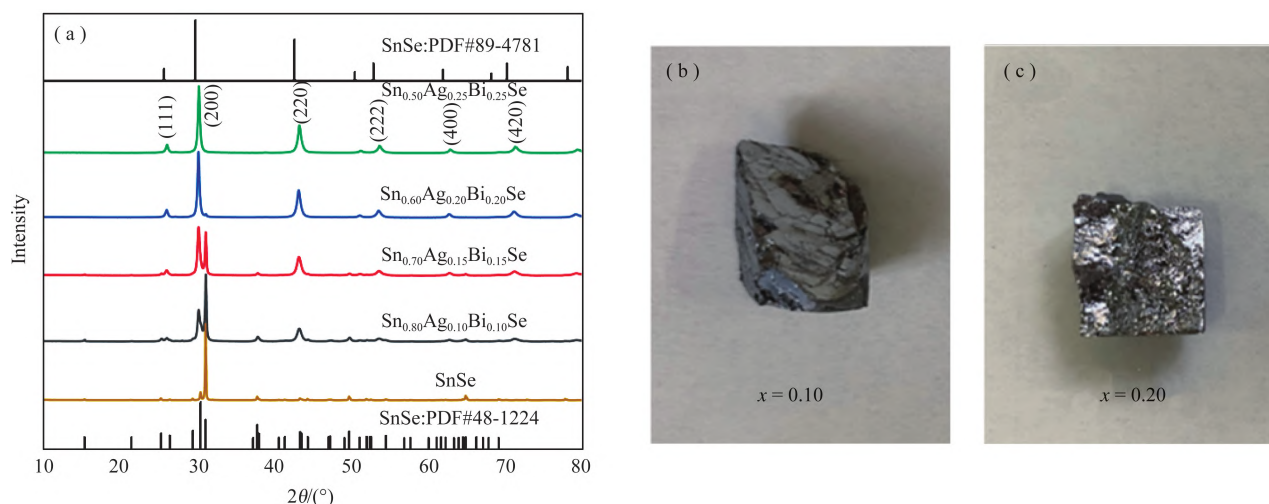


图1 (a)Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe和纯SnSe热电材料的X射线衍射图谱;(b)Sn_{0.80}Ag_{0.10}Bi_{0.10}Se和
(c)Sn_{0.60}Ag_{0.20}Bi_{0.20}Se样品熔融后的铸锭断面

此外,这种相转变过程可以通过EDS面扫元素分布来间接证明。如图2所示,随着AgBiSe₂含量的逐步增加,各元素的分布更加均匀,这证明了XRD结果中立方结构衍射峰的出现并非AgBiSe₂衍射峰单独的结果,而是Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe样品整体的结果。这也表明结晶过程中AgBiSe₂合金化诱导了结晶过程中的原子排列方式,将正交相SnSe(*Pnma*)转变为立方相SnSe(*Fm $\bar{3}m$*),并随着AgBiSe₂含量的不断增加,可全部转变为立方相。

图3为Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe和纯SnSe样品的电性能随温度的变化关系曲线。由图3(a)可知,在整个温度区间内,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe样品的电导率随AgBiSe₂含量的增加而增大。根据霍尔测试结果分析,电导率的升高主要源于载流子浓度(n)的提升以及载流子迁移率(μ)的增加,如表1所示。

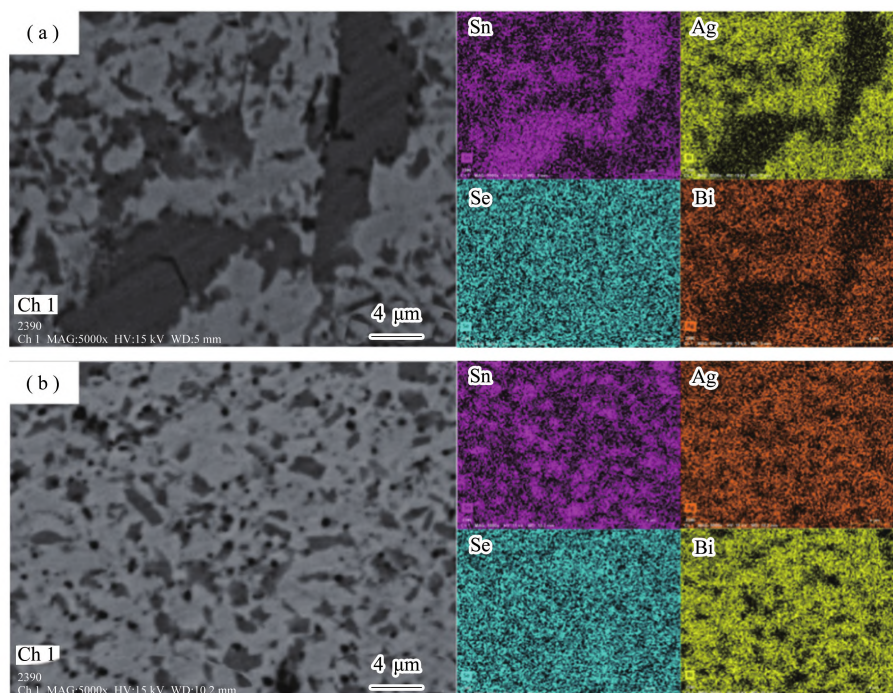


图2 (a) $\text{Sn}_{0.80}\text{Ag}_{0.10}\text{Bi}_{0.10}\text{Se}$ 和 (b) $\text{Sn}_{0.60}\text{Ag}_{0.20}\text{Bi}_{0.20}\text{Se}$ 的背散射电子成分图像与EDS元素分析

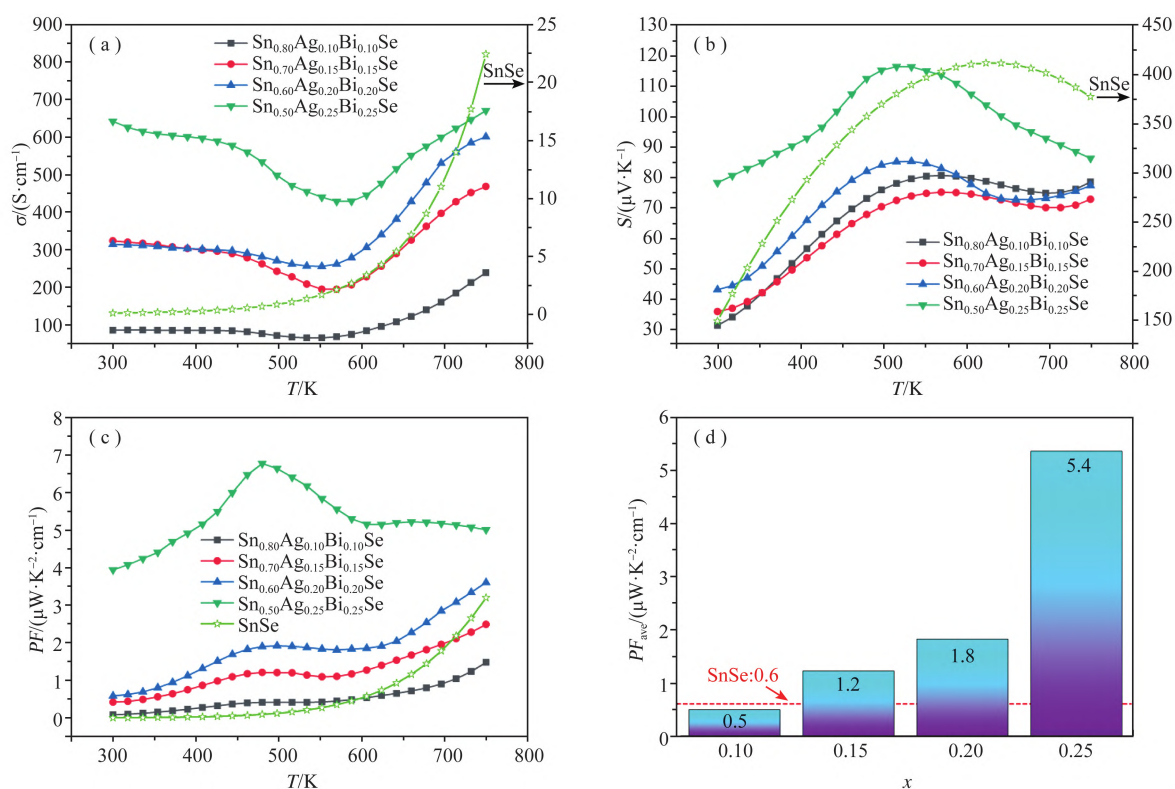


图3 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 和纯 SnSe 热电材料随温度变化的 (a) 电导率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子和 (d) 平均功率因子

表1 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 和纯 SnSe 热电材料的载流子浓度 (n) 和载流子迁移率 (μ)

样品	$n/(10^{20} \text{ cm}^{-3})$	$\mu/(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
SnSe	0.04	0.22
$\text{Sn}_{0.80}\text{Ag}_{0.10}\text{Bi}_{0.10}\text{Se}$	2.88	1.70
$\text{Sn}_{0.70}\text{Ag}_{0.15}\text{Bi}_{0.15}\text{Se}$	4.00	4.56
$\text{Sn}_{0.60}\text{Ag}_{0.20}\text{Bi}_{0.20}\text{Se}$	5.61	3.52
$\text{Sn}_{0.50}\text{Ag}_{0.25}\text{Bi}_{0.25}\text{Se}$	6.83	6.05

由表 1 可知,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品的载流子浓度明显高于纯 SnSe,这是由于 Sn 位上 Ag 的取代造成了额外空穴的产生。Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品的电导率随温度升高呈先下降后升高的趋势,从 300 K 到约 550 K,电导率呈下降趋势,表现出金属导电特性;从约 550 K 到 750 K,电导率随温度上升而增加,这主要是由少数载流子的热激发(双极效应)引起。与之前报道的 SnSe-AgSbSe₂^[22] 和 SnSe-AgSbTe₂ 合金化样品^[23] 相比,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品具有更高的电导率。

利用晶界势垒散射机制来解释载流子迁移率的变化。该模型最初用于解释多晶硅薄膜中的电荷输运,并很好地应用于热电材料^[25-27]。球磨后的粉末具有较高的化学反应活性,由于晶体缺陷的产生或氧化学吸附而导致能量势垒的产生。由于能量势垒的存在,载流子从一个晶粒移动到另一个晶粒变得困难。假设电离载流子阱和势垒均匀分布,且晶粒尺寸 G 远高于晶界厚度,则有效迁移率可用下式计算

$$\mu = Ge \left(\frac{1}{2\pi m^* k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(\frac{-E_B}{k_B T} \right), \quad (1)$$

式中 μ 、 G 、 m^* 、 k_B 、 E_B 、 π 、 e 、 T 分别为载流子迁移率、晶粒尺寸、载流子有效质量、玻尔兹曼常数、能垒高度^[25,28]、圆周率、基元电荷和绝对温度。由上式可知 μ 与 E_B 呈负相关。在具有较高载流子浓度的掺杂样品中,空穴载流子的平均能量升高,以摆脱能垒陷阱,从而表现出较低的 E_B 。Sn_{0.50}Ag_{0.25}Bi_{0.25}Se 的最大载流子迁移率 μ 为 $6.05 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,相较于纯 SnSe 提升了 27 倍。

图 3(b)为 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 和纯 SnSe 的塞贝克系数随温度的变化关系。所有样品的塞贝克系数均为正值,表明本工作中制备所得的 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品均为 p 型半导体。随着温度升高,塞贝克系数到达峰值后下降,标志着 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品双极效应的开始,少数载流子的热激发反过来影响塞贝克系数,这样的趋势在已发表的文献中均有报道^[29-32],这与电导率发生的热激发相对应。然而,由于受到高载流子浓度的影响,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品的塞贝克系数远低于纯 SnSe。另外,随着 AgBiSe₂ 含量的增加,塞贝克系数随之增加,这是由于立方结构增加了 SnSe 能带的能谷数,已有的研究表明,立方相 SnSe 基合金中的能谷数为 24,要远高于正交相 SnSe 中仅为 2 和立方 PbSe 或 SnTe 中仅为 4 的能谷数^[23],增大了 SnSe 的简并度,从而保证了较大的塞贝克系数。值得注意的是,与纯 SnSe 相比,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品中的塞贝克系数峰值向低温方向发生了移动,说明立方结构的 SnSe 导致了能带结构的改变,使其能带间隙收窄,使得电子从价带跃迁至导带所需的温度更低。

Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品和纯 SnSe 的功率因子随温度的变化关系如图 3(c)所示。得益于由高载流子浓度增强的电导率,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品展现出增强的功率因子。在 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe ($x=0.10, 0.15$) 合金化样品中,受限于降低的塞贝克系数,功率因子在最大温度 750 K 时低于纯 SnSe。然而,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品的平均功率因子相较于纯 SnSe 有着显著提高,除 $x=0.10$ 的合金化样品外,其余 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品的平均功率因子均高于纯 SnSe,如图 3(d)所示。

图 4(a)为 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品和纯 SnSe 的热导率随温度的变化关系图。立方相 SnSe 中仍然保留了 Sn-Se 的非谐性键,具有本征的低热导率。随着温度的升高,纯 SnSe 的总热导率从室温下的 $1.09 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 降低至 750 K 下的 $0.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。不同于纯 SnSe 热导率的变化趋势,Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 样品的热导率随温度的变化呈不规则趋势,基本符合随温度先降低后升高的变化趋势。

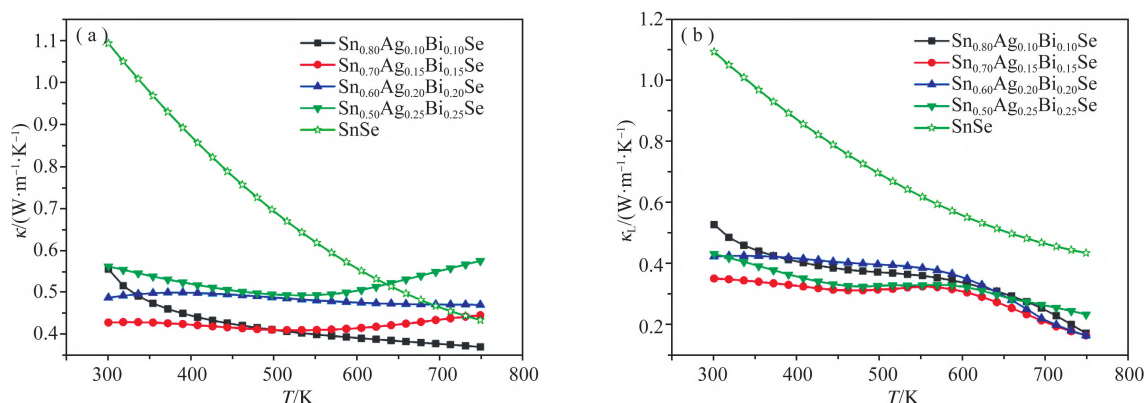


图 4 Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe 和纯 SnSe 热电材料的 (a) 总热导率和 (b) 晶格热导率随温度的变化

$\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ ($x=0.15, 0.25$) 样品的热导率在 300~600 K 之间随温度升高而降低, 这是由于声子缺陷和声子-晶界散射所造成的, 而在高温下热导率的升高主要是由于电导率升高带来的双极扩散所导致的电子热导率升高。晶格热导率是由总热导率减去电子热导率所得。公式为 $\kappa_e = L\sigma T$, 式中 κ_e 为电子热导率, L 为洛伦兹数, σ 为电导率, T 为温度。其中洛伦兹数 (L) 由 SPB 模型所得。在 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ ($x=0.10, 0.15$) 样品中, 正交相 SnSe 占大多数, 表现为非简并态, 公式为

$$L = \frac{\lambda T}{\sigma} = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 (\lambda + 2), \quad (2)$$

式中 $L, k_B, \sigma, e, T, \lambda$ 分别为洛伦兹数、玻尔兹曼常数、电导率、基元电荷、绝对温度和散射因子。本文选取 SnSe-AgSbTe₂ 的数据^[23], 当散射因子选取为 $-1/2$ 时, 计算得出此时 L 为 $1.11 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 。对于 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ ($x=0.20, 0.25$) 样品, 通过常规洛伦兹数计算得出的电子热导率远超过总热导率。参考 SnSe-AgSbSe₂ 和 SnSe-AgSbTe₂ 合金化样品的数据, 在高温下电子热导率约占总热导率的 20%~60%。考虑到电导率过高, 确定将电子热导率占比选取为 60%, 推导并确定 L 为 $0.68 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$ 。图 4(b) 显示了 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品和纯 SnSe 的晶格热导率随温度的变化关系。 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品的晶格热导率远低于纯 SnSe。特别是当温度超过 600 K 时, $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品的晶格热导率进一步降低。这表明, 这类合金化样品中不仅存在声子-声子散射, 还存在其他散射机制, 如异质原子带来的质量效应、点缺陷以及应力涨落等, 都对声子的散射起到了至关重要的影响。

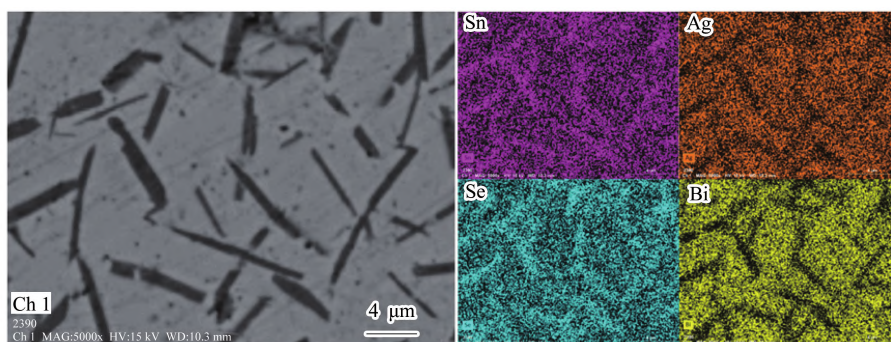


图 5 $\text{Sn}_{0.60}\text{Ag}_{0.20}\text{Bi}_{0.20}\text{Se}$ 的 SEM 图及 EDS 元素分析

此外, 在 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ ($x=0.20$) 中观察到了正交相 SnSe, 如图 5 所示。在 SEM 照片中观察到少量片状的正交相 SnSe 夹杂在 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品基体中。EDS 结果证明这与 XRD 得到的结果相吻合。层片状结构的正交相 SnSe 提供了额外的声子散射中心, 可以强烈地散射声子, 进一步降低 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品的热导率。在 750 K 时, 取得到最小的晶格热导率仅为 $0.16 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

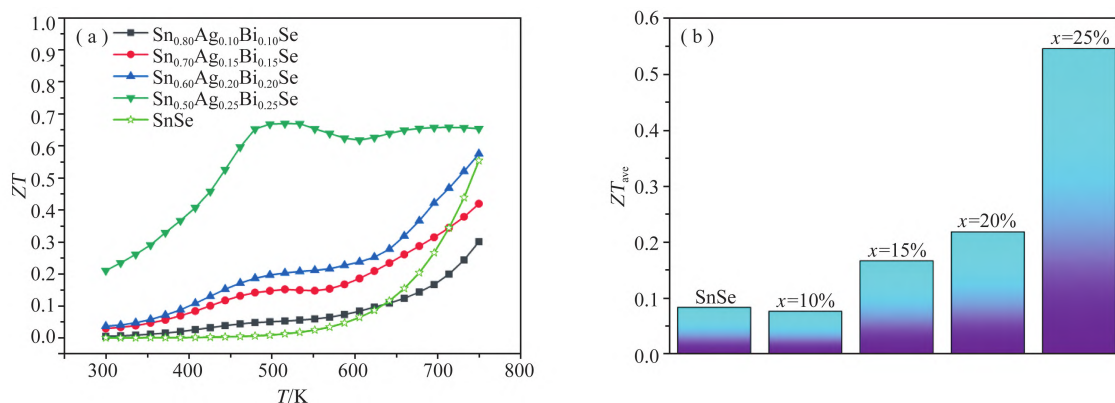


图 6 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 和纯 SnSe 热电材料在整个温度区间上的 (a) ZT 值和 (b) ZT_{ave} 值

图 6(a) 为 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品和纯 SnSe 的 ZT 值随温度的变化关系曲线。局限于低电导率, 纯 SnSe 的 ZT 值在 750 K 时为 0.55。 $\text{Sn}_{1-2x}\text{Ag}_x\text{Bi}_x\text{Se}$ 样品得益于增强的功率因子以及极低的热导率, 其 ZT 值得

到了显著增强。Sn_{0.50}Ag_{0.25}Bi_{0.25}Se在516 K时获得了最大 ZT 值0.67,在750 K时取得了 ZT 值0.65。在高温条件下 ZT 值的降低是由于塞贝克系数的下降所致。如图6(b)所示,经过AgBiSe₂合金化后得到的立方相SnSe样品,在整个温度区间上的平均 ZT 值(ZT_{ave})提升巨大,由纯SnSe的0.08提升到了Sn_{0.50}Ag_{0.25}Bi_{0.25}Se的0.55,提升了近6.5倍。

4 结论

采用真空熔融-退火-球磨-急速热压法成功制备了立方相Sn_{1-2x}Ag_xBi_xSe热电材料。在SnSe结晶过程中通过AgBiSe₂诱导引发正交相SnSe(*Pnma*)向立方相SnSe(*Fm $\bar{3}m$*)的转变。立方相SnSe的高度对称结构可以通过增加简并度来提高塞贝克系数。此外,由于Ag取代Sn导致空穴浓度增加,使载流子浓度显著提高,由 $4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $6.83 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。此外,在Sn-Se键的非谐性、AgBiSe₂的合金化以及非均相元素的质量效应的共同作用下也降低了晶格热导率。最终,在516 K时,Sn_{0.50}Ag_{0.25}Bi_{0.25}Se合金化样品取得了最大 ZT 值0.67。

参 考 文 献

- [1] LIU W, HU J, ZHANG S, et al. New trends, strategies and opportunities in thermoelectric materials: a perspective[J]. *Materials Today Physics*, 2017, 1: 50-60.
- [2] GAYNER C, KAR K K. Recent advances in thermoelectric materials[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 83: 330-382.
- [3] TAN G, ZHAO L, KANATZIDIS M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 12123-12149.
- [4] HSU K F, LOO S, GUO F, et al. Cubic AgPb_mSbTe_{2+m}: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit[J]. *Science*, 2004, 303(5659): 818-821.
- [5] 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.
- [6] ZIDE J M O, VASHAEE D, BIAN Z X, et al. Demonstration of electron filtering to increase the Seebeck coefficient in In_{0.53}Ga_{0.47}As/In_{0.53}Ga_{0.28}Al_{0.19}As superlattices[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(20): 205335.
- [7] PEI Y, WANG H, SNYDER G J. Band engineering of thermoelectric materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(46): 6125-6135.
- [8] HU L, WU H, ZHU T, et al. Tuning multiscale microstructures to enhance thermoelectric performance of n-type bismuth-telluride-based solid solutions[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(17): 1500411.
- [9] ZHAO L, CHANG C, TAN G, et al. SnSe: a remarkable new thermoelectric material[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 3044-3060.
- [10] CHANG C, WU M, HE D, 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.
- [11] JIN M, CHEN Z, TAN X, et al. Charge transport in thermoelectric SnSe single crystals[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(3): 689-694.
- [12] MAO L, YIN Y, ZHANG Q, et al. Fermi-surface dynamics and high thermoelectric performance along the out-of-plane direction in n-type SnSe crystals[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13(2): 616-621.
- [13] PENG K, WU H, YAN Y, et al. Grain size optimization for high-performance polycrystalline SnSe thermoelectrics[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(27): 14053-14060.
- [14] LI S, WANG Y, 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.
- [15] ZHU Y, CARRETE J, MENG Q, et al. Independently tuning the power factor and thermal conductivity of SnSe via Ag₂S addition and nanostructuring[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 7959-7966.
- [16] CHEN C, WANG H, CHEN Y, et al. Thermoelectric properties of p-type polycrystalline SnSe doped with Ag[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(29): 11171-11176.
- [17] ZHAO L, 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.
- [18] SUN Y, ZHONG Z, SHIRAKAWA T, et al. Rocksalt SnS and SnSe: native topological crystalline insulators[J]. *Physical Review B*, 2013, 88(23): 235122.
- [19] ZHANG Y, KE X, CHEN C, et al. Thermodynamic properties of PbTe, PbSe, and PbS: first-principles study[J]. *Physical Review B*, 2009, 80(2): 024304.
- [20] MARIANO A N, CHOPRA K L. Polymorphism in some IV-VI compounds induced by high pressure and thin-film epitaxial growth[J]. *Applied Physics Letters*, 1967, 10(10): 282-284.
- [21] WANG Z, WANG J, ZANG 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.
- [22] WANG H, MAO L, TAN X, et al. Nontrivial thermoelectric behavior in cubic SnSe driven by spin-orbit coupling[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 649-655.
- [23] WANG H, HU H, MAN N, et al. Band flattening and phonon-defect scattering in cubic SnSe-AgSbTe₂ alloy for thermoelectric enhancement[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 16: 100298.
- [24] ZHAO L, LO S, ZHANG Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. *Nature*, 2014, 508(7496): 373-377.
- [25] 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): 115311.
- [26] DE BOOR J, DASGUPTA T, KOLB H, et al. Microstructural effects on thermoelectric efficiency: a case study on magnesium silicide [J]. *Acta Materialia*, 2014, 77: 68-75.
- [27] ZHENG Y, WANG S, LIU W, et al. Thermoelectric transport properties of p-type silver-doped PbS within situ Ag₂S nanoprecipitates [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2014, 47(11): 115303.
- [28] SETO J Y W. The electrical properties of polycrystalline silicon films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(12): 5247-5254.
- [29] TANG G, WEI W, ZHANG J, et al. Realizing high figure of merit in phase-separated polycrystalline Sn_{1-x}Pb_xSe[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(41): 13647-13654.
- [30] 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.
- [31] LENG H, ZHOU M, ZHAO J, et al. The thermoelectric performance of anisotropic SnSe doped with Na[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(11): 9112-9116.
- [32] WEI T, WU C, ZHANG X, et al. Thermoelectric transport properties of pristine and Na-doped SnSe_{1-x}Te_x polycrystals[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(44): 30102-30109.

(责任编辑:蒲锡鹏)