



低成本的p型SnS: 一种有前景的中低温热电材料

刘珊¹, 刘东锐¹, 邱玉婷², 秦炳超^{1*}, 赵立东^{1*}

1. 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191;

2. 北京航空航天大学北航学院, 北京 100191

* 联系人, E-mail: qinbingchao@buaa.edu.cn; zhaolidong@buaa.edu.cn

2024-07-26 收稿, 2024-09-19 修回, 2024-09-20 接受, 2024-09-23 网络版发表

国家自然科学基金(52450001, 22409014)、国家重点研发计划(2021YFB3201100)、国家杰出青年科学基金(51925101)、科学探索奖、北京市杰出青年科学基金(JQ18004)、高等学校学科创新引智计划(B17002)、博士后创新人才支持计划(BX20230456)和中国博士后科学基金面上项目(2024M754057)资助

摘要 随着能源和环境问题的日益严重, 热电技术在废热回收和电子制冷领域展现出广阔的应用前景. SnS热电材料凭借丰富的地壳储量、低廉的价格以及轻量化等优点, 成为新一代环境友好型热电材料. 近年来, 宽带隙SnS基晶体热电材料的开发, 有望在更宽的温度范围内实现较高的热电能量转换效率. 本综述从SnS热电材料的基本物化性质出发, 分析了SnS的晶体、电子和声子结构, 总结了晶体及多晶材料的合成制备工艺. 在此基础上, 本文系统介绍了p型SnS基晶体和多晶热电材料的优化策略及研究进展. 最后, 针对p型SnS基热电材料当前面临的问题, 提出总结和展望, 以期推动其在温差发电及热电制冷领域的进一步发展和应用.

关键词 p型SnS, 热电材料, 载流子迁移率, 有效质量, 热电器件

近年来, 随着全球对石油、天然气等传统能源的过度开采, 这些资源逐渐枯竭的问题日益严重. 与此同时, 能源消耗所带来的环境污染和气候变化问题也愈加明显, 成为全球范围内不容忽视的挑战. 因此, 各国纷纷加强对能源和环境问题的关注, 推动相关政策和措施的制定与实施. 在这种背景下, 开发和利用新型可再生能源, 已成为各国政府亟须开展的重要任务. 调查研究显示, 全球每年有超过一半的能源因未能充分利用而损失, 这些能源以废热的形式排放到大气中, 加剧全球变暖, 引发更为严峻的环境问题. 热电材料, 作为一种可实现热能和电能相互转换的环境友好型新能源材料, 已受到科研人员的广泛关注. 特别是在航空航天、工业废热和汽车尾气废热回收, 以及半导体电子制冷等关键领域, 热电转换技术更是凭借其体积小、无噪音、无运动部件、无污染等诸多优势得到了广泛

应用^[1].

在过去半个世纪里, 传统的热电材料, 如碲化铋(Bi_2Te_3)和碲化铅(PbTe)等, 经过了广泛的研究和应用, 其制备技术和性能优化方案已经趋于成熟和完善. 然而, 这些高性能热电材料都包含地壳稀缺元素Te, 其成本较高, 且存在环境毒性较大、转换效率不高、无法在宽温域内实现应用等问题. 因此, 开发低成本、环境友好型的宽温域高效热电材料至关重要. 经过数十年的发展, 一系列高效热电材料体系得以开发. 其中, 锡硫族层状宽带隙热电材料硫化硒(SnS)表现出独特的优势和潜力. 具体而言, SnS 材料在中温区(300~600°C)具有优异的热电性能, 适用于该温度范围内如钢铁冶炼、玻璃生产和汽车排气的工业废热回收. 此外, SnS 晶体材料在室温卓越的热电性能有助于其制备制冷器件, 确保对电子元件的控温制冷. 值得一提的是, SnS 凭

引用格式: 刘珊, 刘东锐, 邱玉婷, 等. 低成本的p型SnS: 一种有前景的中低温热电材料. 科学通报, 2025, 70: 685–696

Liu S, Liu D R, Qiu Y T, et al. Low-cost p-type SnS-based materials: Promising candidates for low-to-mid-temperature thermoelectrics (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 685–696, doi: [10.1360/TB-2024-0806](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0806)

借其储量丰富、无毒无害、价格低廉的原料锡和硫元素,是兼备经济效益的新型环境友好型能源材料.因此,SnS在较宽的温度范围内都能有效地进行热电转换,成为当前热电研究的热点之一^[2,3].

热电能量转换效率取决于材料的无量纲性能优值 ZT ,其定义式为 $ZT = (S^2\sigma)T/\kappa$ ^[4],其中, S 为塞贝克系数, σ 为电导率, T 为绝对温度, κ 为热导率.提高 ZT 值的关键在于有效解耦和协同优化电输运与热输运参数.目前,热电研究人员提出了多种优化策略,包括载流子浓度优化^[5,6]、迁移率提升^[7]、能带结构工程^[8]和全尺度结构缺陷工程^[9]等,并已经成功应用于多个热电材料体系.具体而言,载流子浓度优化是指通过掺杂和合金化等手段来调整载流子浓度,找到电导率和塞贝克系数的最佳组合;迁移率的提升是指通过优化材料的组分、合成方法和生长工艺等控制晶格缺陷和杂质,减少载流子的散射来提升电导率;能带结构工程是指通过调控材料电子能带结构的带隙大小、调控价带和导带的形状和位置等来优化有效质量,维持高电导率的同时提升塞贝克系数;全尺度结构缺陷工程是指通过控制材料在不同尺度(原子尺度、晶格尺度、颗粒尺度等)上的微观缺陷来改善热电性能.虽然上述4种优化策略均可优化材料的 ZT 值,但在实际应用中仍需要控制掺杂的均匀性、合金化的稳定性、工艺的复杂性和制备的经济性等,以实现大规模生产应用.

目前,关于p型SnS热电材料的研究相对较为丰富,主要可以归纳为两个类别.第一类研究主要集中在SnS的晶体结构、能带结构、强非谐振性以及低热导等物理特性上.这类研究大多依赖于理论计算和模拟,通过分析材料内部的电子输运特性和声子散射机制,提出了多种可能的性能优化方案.通过这些理论研究,有望揭示和预测SnS在实际应用中的潜在性能.虽然这些结果为理解材料的基本特性和优化路径提供了重要参考,但距离实际应用仍存在一定差距.第二类研究则专注于优化p型SnS的电输运和热输运性能.具体来说,SnS的层状结构使得其晶体在不同晶轴方向上的性质具有显著差异,从而可以通过合理设计和调整材料的结晶形态,减轻晶界散射对迁移率的不利影响,从而显著提升电输运性能.进一步地,可以通过成分设计对p型SnS的能带结构、微观结构等开展合理调控,以实现热电参数的有效解耦和热电性能优化,并基于此进行p型SnS热电器件的设计搭建,以推动这类高性能热电材料的实际应用.

本文从SnS热电材料的基本晶体结构及其物理性质出发,首先通过讨论理论计算的相关结果,系统探讨SnS本征结构与热电性能的关系.在此基础上,本文梳理了SnS基热电材料的单晶生长和多晶制备工艺方法,总结了近年来p型SnS晶体和多晶材料的热电研究进展及性能优化策略,以及基于材料性能优化的热电器件的初步尝试.最后,指出了p型SnS在热电领域面临的挑战及未来的发展方向,希望能为p型SnS基热电技术的发展产生一定的指导和推进作用.

1 SnS的晶体结构和基本物理性质

在室温下,SnS通常呈现 $Pnma$ 相晶体结构(如图1(a)~(c)所示),其中晶格常数分别为 $a = 11.19 \text{ \AA}$ 、 $b = 3.98 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.33 \text{ \AA}$,这是一种具有较低对称性的层状正交晶体结构.随着温度升高,SnS会发生持续性相变,直至 $\sim 875 \text{ K}$ 时转变为具有高对称性的 $Cmcm$ 相^[10].由于这一相变会带来明显的尺寸效应,进而可能导致基于SnS的热电器件在应用温区达到相变温度时发生界面和器件失效.因此,SnS基热电材料的主要潜在应用温区为中低温区,本文也着重分析SnS在低温下的 $Pnma$ 相的晶体结构和基本物理性质.固有的层状晶体结构特性,使得SnS在不同晶体学方向上的成键方式具有明显差异,进而导致了强非谐振效应和各向异性的输运特性.如图1(d)所示,将熔融法合成的SnS研磨成粉末,通过X射线衍射进行物相分析,结果表明其衍射峰与标准图谱(PDF#75-2115)高度一致,证实其为SnS单相^[2].如图1(e)所示,通过进一步对SnS粉末进行光学带隙分析,得出其带隙约为 1.16 eV .这一带隙值表明SnS属于宽带隙热电材料,使得SnS的本征载流子浓度较低,进而直接影响了其本征电输运性能,导致未掺杂的SnS表现出极低的电导率^[2].然而,宽带隙、层状晶体结构的基本特征也表明,这类材料有望通过制备高质量晶体的方式,在晶体面内方向弥补载流子浓度较低带来的不利影响,进而获得可观的电输运性能^[11].通过分步法工艺制备的SnS晶体的X射线衍射图谱(图1(d)中的亮红色图谱)也证实了其晶体样品的高度定向排列和层状结构特征^[2].此外,SnS的原料储量非常丰富,如图1(f)所示,尤其是S元素在地壳中的丰度高达 $\sim 550 \text{ mg m}^{-3}$,远高于同族Se和Te元素,表明其未来不会受到元素储量和成本上的制约.综上所述,SnS是一种环境友好、价格低廉且具有广阔发展前景的层状宽带隙热电材料.

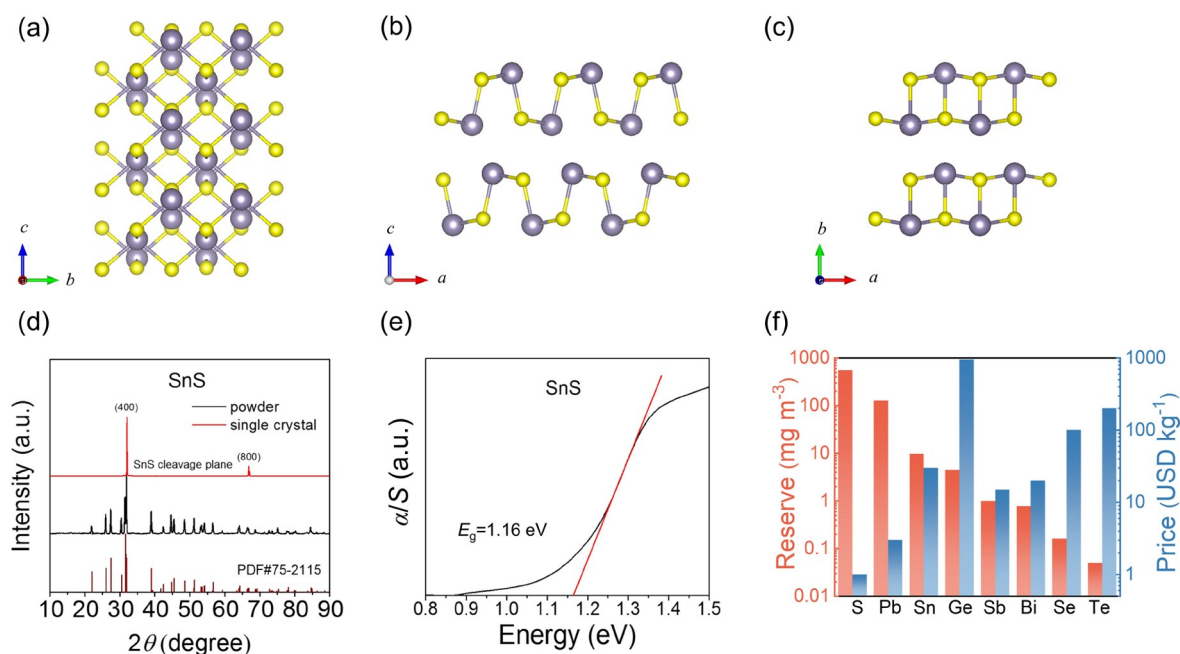


图 1 SnS的晶体结构和基本物理性质。(a~c) SnS分别沿晶体学 a 、 b 和 c 方向的晶体结构($Pnma$ 相)示意图;(d) 室温下, SnS粉末和晶体样品的X射线衍射图谱及其标准图谱^[2]; (e) 室温下, SnS的光学吸收光谱和带隙^[2]; (f) S、Pb、Sn、Ge、Sb、Bi、Se和Te等热电材料常见元素的地壳含量和价格。Copyright © 2018, Royal Society of Chemistry

Figure 1 The crystal structure and basic physical properties of SnS. (a~c) Schematic diagrams of the crystal structure ($Pnma$ phase) of SnS along the a , b , and c crystallographic directions, respectively^[2]; (d) X-ray diffraction patterns of SnS powders and crystals at room temperature, with the standard pattern plotted for comparison^[2]; (e) optical absorption spectrum and bandgap of SnS at room temperature^[2]; (f) reserves and prices of S, Pb, Sn, Ge, Sb, Bi, Se and Te elements in thermoelectric materials. Copyright © 2018, Royal Society of Chemistry

由于SnS的层状结构在3个晶体学方向上的原子排列和成键方式的差异, 导致其表现出显著的非谐振动, 并因此具有本征的低热导率^[12,13]。在非谐振情况下, 原子的弹性模量依赖于原子偏离平衡位置的位移情况, 而非一个恒定值。格林内森常数(γ)作为衡量非谐振晶体中声子频率与晶体体积变化关系的参数, 其值越大, 表示非谐振动越强。通过第一性原理密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算, 可以详细分析SnS的声子色散关系^[12~14]。He等人^[2]的计算结果(图2(a))揭示了光学支声子和声学支中横波TA、TA'以及纵波LA声子的振动模式。结果表明, SnS的最高声学支截止频率低于具有立方结构的高性能热电材料如PbTe等^[15], 特别是在 Γ -X方向(a 轴)上的声学模式表现出明显的软化现象。与 Γ -Y(b 轴)和 Γ -Z方向(c 轴)方向相比, 这种“软”的声学模式意味着 a 轴方向具有更低频声子的能量, 不仅会通过降低声子能量分布的上限来降低德拜温度, 还会通过影响声波在晶格中的传播速度来降低声子群速度。最终, 在 a 轴方向, 声学支的软化使得低频声子模式更显著, 声子的行为变得更加复杂, 晶

格的非线性弹性增强, 进而表现出更强的非谐振动^[12,16,17]。He等人^[2]进一步定量分析了SnS沿 a 、 b 、 c 三个轴向的格林内森常数, 数值分别为 ~ 4.03 、 ~ 1.92 和 ~ 2.06 , 从而证实了SnS在 a 轴方向具有更强的非谐振动和更低的晶格热导率(图2(b))。此外, SnS晶体的非弹性中子散射(inelastic neutron scattering, INS)实验也对这一现象进行了验证^[2]。

在实现极低的热导率后, 优化材料的电传输性能是提升其 ZT 值的关键。基于对SnS的同族类似物SnSe的相关研究, 多能带协同参与传输是提升宽温域电传输性能的有效方法^[18]。因此, 为实现SnS电性能的优化, He等人^[19~22]首先利用DFT计算了SnS的电子能带结构, 验证了SnS的多能带传输特性(图2(c))。具体而言, 当载流子浓度提高至 $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时, 费米能级有望穿过多个价带。因此, 随着载流子“口袋”数的增加, 塞贝克系数也相应提高, 从而有望实现载流子迁移率和有效质量的协同优化^[2]。角分辨光电子能谱(angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES)实验进一步证实了该现象^[2,23], 实验结果显示SnS不同价带之间的能量差非常

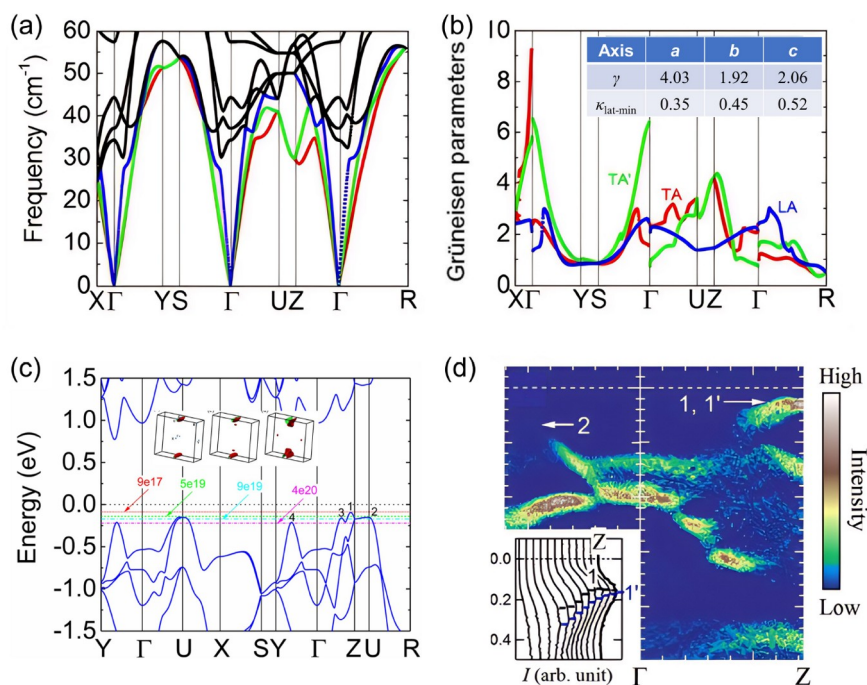


图 2 SnS的基本声-电结构^[2]. (a) 理论计算SnS的声子色散关系; (b) SnS沿不同晶轴方向的理论格林内森常数; (c) 理论计算的SnS的电子能带结构以及在不同载流子浓度下的费米能级位置; (d) SnS晶体的ARPES能带色散关系图的二阶导数. Copyright © 2018, Royal Society of Chemistry

Figure 2 Phonon and electron properties of SnS^[2]. (a) Calculated phonon dispersion of SnS; (b) calculated Grüneisen parameters of SnS along different directions; (c) calculated electronic band structure of SnS and the Fermi levels at different carrier concentrations; (d) second derivative of the band dispersion diagram of SnS crystal obtained by ARPES. Copyright © 2018, Royal Society of Chemistry

小, 这有利于实现多价带参与传输, 如图2(d)所示. 这些结果表明, 通过适当的掺杂手段提升空穴载流子浓度, 有望在实验上实现p型SnS的多价带传输和电性能优化.

2 SnS晶体和多晶的合成制备方法

在SnS基热电材料的制备中, 由于S元素在高温下具有较高的蒸气压, 易引发爆炸, 因此, 大多数晶体和多晶样品的制备需采用分步法. 同时, SnS晶体的生长工艺和多晶的合成工艺对材料的热电性能具有显著影响. 本文将从两个主要方面综述SnS基热电材料的制备方法.

首先, 广泛应用的SnS晶体的生长方法包括基于熔体生长的布里奇曼法和温度梯度法^[24], 这些方法通过电源和热电偶精确控制温度. 具体操作是将预合成的SnS粉末放入尖锥型石英管, 抽真空密封后, 再将其密封在更大的石英管内, 以防相变引起的内管破裂和样品氧化, 如图3(a)所示^[2,25]. 通过先升高温度至熔点之上, 然后缓慢降温至室温, 可以获得直径为10~15 mm的大尺寸晶体. 另一种方法是化学气相传输沉积法, 将

预合成的SnS粉末放入水平管式炉之中, 使用碘作为载体. 通过炉腔内不同区域的温度和气体浓度逐步实现SnS的沉积结晶, 如图3(b)所示^[26~29]. 由于石英管缺乏平整的基底, 该方法合成的SnS晶体通常难以在层间方向实现厚度上的堆积, 因此这一方法更适用于二维或片状晶体样品的制备^[30]. 在SnS多晶样品的合成方面, 主要方法包括熔融法、机械合金化法和化学法等. 为了避免由于硫元素在高温下蒸气压过高而引起的爆炸, 合成过程中应避免急剧升温. 通常, 首先需要在800~900 K的中温区进行保温, 以促使原料(锡和硫)的充分反应, 形成稳定的锡硫族化合物, 并减少硫单质的存在. 这一阶段有助于降低高温区因硫单质蒸气压过高而引发爆炸的风险. 随后, 再将样品加热至更高温度进行保温, 以合成单相SnS, 并促进掺杂、固溶元素有效进入晶格, 如图3(c)所示^[31,32]. 该分步合成方法不仅提高了实验的安全性, 还显著提升了目标产物的纯度, 减少了杂质生成, 有助于优化热电性能.

机械合金化通过高速转动产生的机械能诱发化学反应^[3,33,34], 不仅能降低烧结温度、减少成分偏析, 还

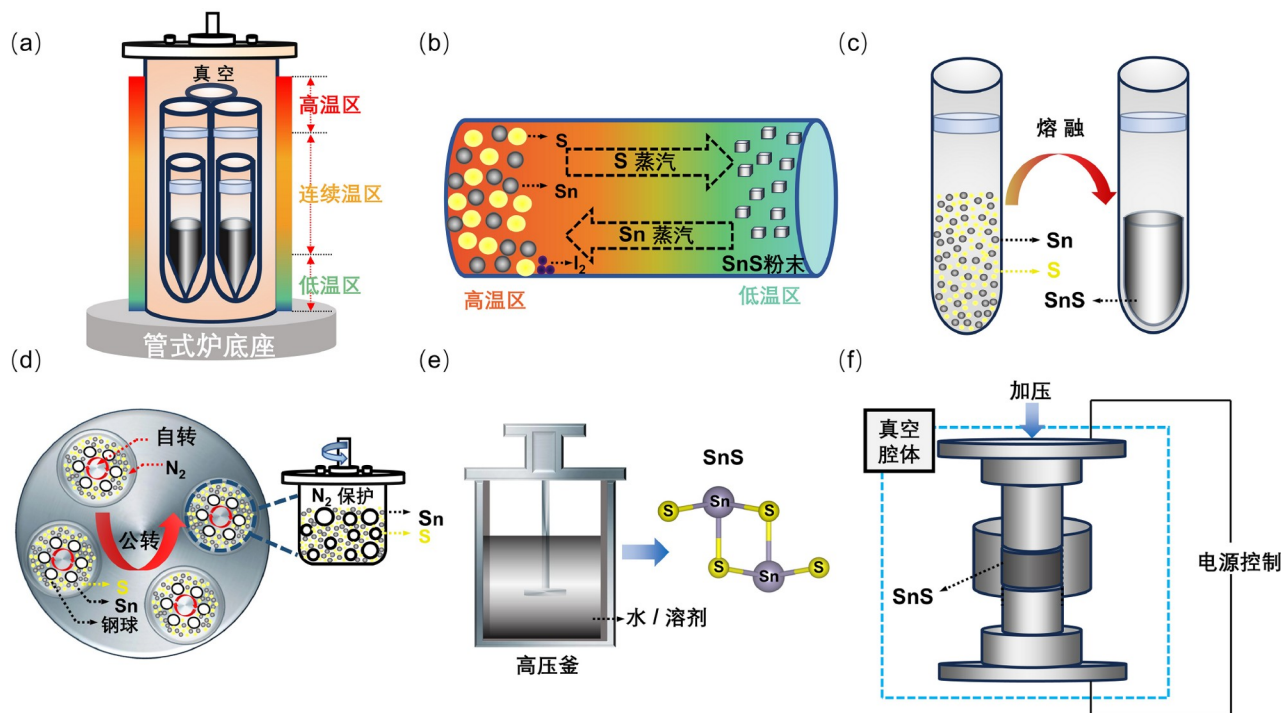


图3 SnS晶体及多晶的合成制备方法示意图. (a) 温度梯度法; (b) 化学气相传输沉积法; (c) 熔融法; (d) 机械合金化; (e) 化学法; (f) 放电等离子体烧结法

Figure 3 Schematic diagram of synthesis and preparation methods of SnS crystals and polycrystals. (a) Temperature gradient method; (b) chemical vapor deposition method; (c) melting method; (d) mechanical alloying; (e) chemical methods; (f) spark plasma sintering method

有助于制备超细粉末, 如图3(d)所示. 目前, 这种方法已在 Bi_2Te_3 、 SnSe 和 SnS 等典型热电体系中广泛应用. 然而, 由于传统合成技术难以控制多晶样品的微观形貌, 无法有效利用 SnS 的强各向异性, 因此基于水溶液的化学法受到广泛关注, 如图3(e)所示. 化学法包括水热法、溶剂热法和微波辅助溶剂热法. 水热法在密闭高压容器中以水为溶剂制备 SnS 粉末^[35], 可获得微米或纳米尺寸的均匀分散且团聚较弱的样品. 溶剂热法通过使用不同种类的非水溶剂合成具有不同特性的 SnS 样品, 例如, 通过调整本征空位优化载流子浓度^[36]、合成棒状纳米晶以提升迁移率^[37]、减少溶剂比例合成大尺寸的 SnS 带状微晶以产生织构效应^[38]等. 微波辅助溶剂热法则通过微波辐射提供热量, 提高加热效率, 制备出尺寸更小的高密度颗粒^[39].

然而, 上述方法合成的 SnS 样品多为粉末或铸锭形态, 其较低的致密性不利于后续性能测试和实际应用. 因此, 通常采用热压法(hot pressing, HP)^[40,41]和放电等离子体烧结法(spark plasma sintering, SPS)^[3,31,34]对多晶粉末进行致密化处理. SPS技术相比于HP, 能在加热加

压的同时对样品进行放电活化, 通过电源控制实现更快的烧结速度, 从而制备出晶粒更细小、结构更致密的块体材料, 如图3(f)所示. 由于晶粒细化后多晶块体中的晶界密度显著增加, 高能晶界处大量的晶格应变会对声子传输产生强烈散射, 进而有效降低晶格热导率. 此外, 晶界尤其是大角度晶界也往往会对载流子传输产生散射, 从而降低载流子迁移率和电子热导率. 因此, 晶粒细化后的多晶块体往往能够具备更低的热导率. 因此, SPS技术被广泛应用于热电材料的快速烧结和多晶织构化处理, 因为其能够在短时间内实现高效的致密化和织构控制. 相比之下, HP技术凭借其缓慢且均匀的烧结过程, 在实现高密度和高强度材料方面表现出独特的优势. 此外, 热压技术在大规模生产和处理大尺寸样品时, 因其成本效益和操作稳定性, 往往是更为合适的选择.

3 p型 SnS 晶体材料的热电性能优化

根据电导率公式($\sigma = ne\mu$)可知, 提升载流子浓度 n 和迁移率 μ 是优化电导率的两个关键因素. 尽管 SnS 因

其较高的塞贝克系数和较低的晶格热导率展现出作为热电材料的巨大潜力,但其较宽的带隙限制了性能的进一步提升^[42].特别是对于传统的多晶SnS,晶界散射严重影响了载流子的迁移率,抵消了低热导率的优势,导致其整体热电传输性能不佳^[3].为了克服这一难题,He等人^[2]在2018年采用分步温度梯度法,利用SnS独特的层状晶体结构和强各向异性,成功制备了具备高载流子迁移率的p型SnS晶体材料,显著提升了其热电传输性能.

He等人^[2]首先利用X射线背反射劳埃法分析确定了SnS晶体在 a 、 b 、 c 三个方向上的晶体取向,并测试了这三个方向上的电导率、热导率和塞贝克系数.如图4(a)和(b)所示,尽管三个方向的塞贝克系数相近,但面内的电导率明显高于面外方向,进一步证实了SnS的强各向异性.为了进一步提升电传输性能,He等人^[2]引入了碱金属元素Na作为p型掺杂剂,显著提高了材料的空穴载流子浓度和电导率.通过2%Na的掺杂,300 K时的电导率提高了两个数量级,功率因子(power factor, $PF = S^2\sigma$)是未掺杂晶体的30倍,如图4(c)中的绿色和橙色曲线所示. Wu等人^[25]采用改良的布里奇曼法同样制备了掺杂Na的SnS晶体,并通过与单抛物带模型和第一性原理计算数据的结合,发现Na掺杂促进了更低的重价带参与载流子输运,从而提高了塞贝克系数和功率

因子,为电传输性质的提升提供了理论依据.此外,元素掺杂并不显著影响SnS晶体的本征低热导传输行为,如图4(d)和(e)所示,不同样品的总热导率和晶格热导率在整个温区内保持在较低的数值.最终,通过Na元素掺杂提升空穴载流子浓度促进多价带传输,初步实现了p型SnS晶体在面内方向上宽温域热电性能的提升^[2,25].

值得一提的是,He等人^[23]后续还通过调整电子能带结构实现了迁移率和有效质量的协同优化.在Na掺杂的基础上,He等人^[23]利用同步辐射实验结合理论计算,系统研究了p型SnS在固溶Se前后的能带结构及其随温度的演变趋势,发现了三个价带随温度升高而相互独立的能量变化过程,揭示了多价带的简并-对齐-退简并效应,这种能带演变过程及其促进效应有效解耦了载流子迁移率和有效质量这一对矛盾参数,进而实现了宽温域PF值的显著提升.这主要是由于,固溶Se使三个价带锐化导致单带有效质量降低,高温能带退简并又会使态密度有效质量降低,这些过程能够有效提升载流子迁移率.与此同时,SnS的三个价带在小能量范围内发生协同波动,所产生的多价带传输效应有利于通过增加参与电传输的能谷数(N_v)进而实现大的态密度有效质量和塞贝克系数.通过载流子迁移率和塞贝克系数的乘积所反映出SnS_{1-x}Se_x晶体中载流子迁移率(μ)与有效质量(m^*)之间的相互协调关系,再次证

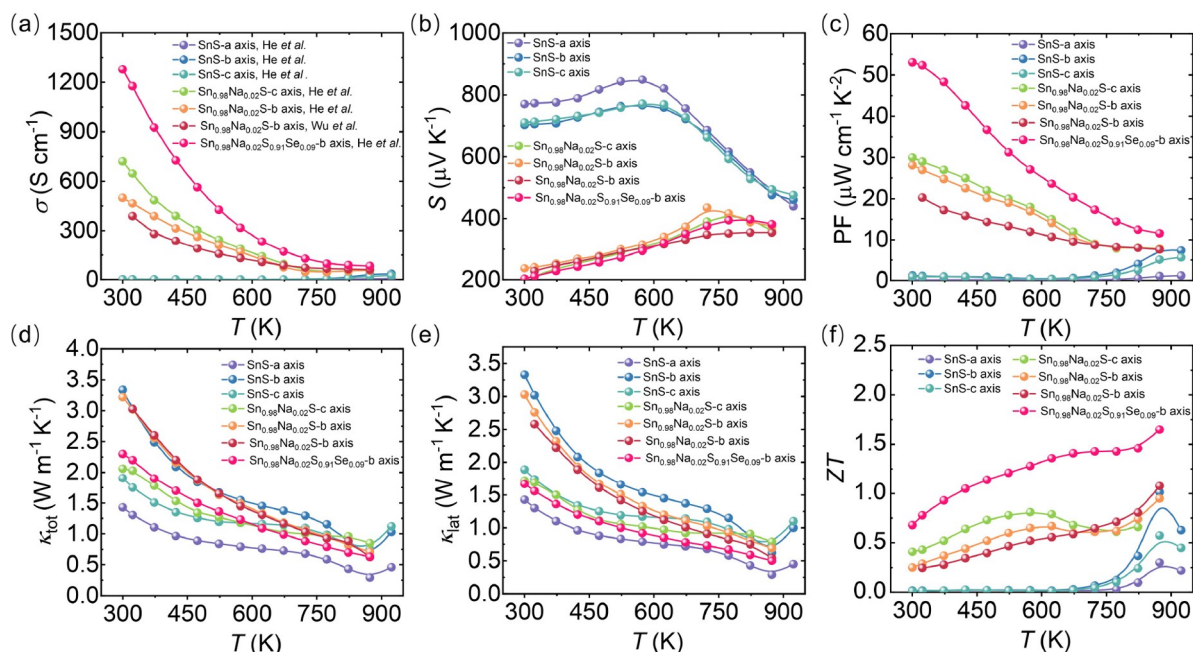


图4 典型的p型SnS晶体^[2,23,25]的热电性能. (a) 电导率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子PF; (d) 总热导; (e) 晶格热导率; (f) ZT值

Figure 4 Thermoelectric properties of the representative p-type SnS crystals^[2,23,25]. (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) power factor; (d) total thermal conductivity; (e) lattice thermal conductivity; (f) dimensionless figure of merit ZT

实了在p型SnS中固溶Se,一方面促进多个价带之间发生简并行为,进而增大态密度有效质量和塞贝克系数;另一方面,促进价带锐化等能带的弯曲变化过程以降低单带有效质量,进而提升载流子迁移率,最终促使载流子迁移率和有效质量的协同优化。如图4(c)所示,Na掺杂的 $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ 晶体样品在室温附近的 PF 值超过了 $53 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 。此外,Se元素在晶格中对于S位点的有效取代,引入了合金化点缺陷散射并导致声学支声子软化,实现了p型SnS晶体晶格热导率的进一步降低。最终,协同优化的电输运和热输运性能使得最优性能的p型 $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ 晶体在873 K时实现了约1.6的最大 ZT 值,并在300~873 K的宽温域内实现了高达1.25的平均 ZT 值^[23]。基于此,He等人^[23]首次探索了基于p型SnS晶体的热电器件,测得单臂p型SnS基热电器件在260 K的冷热端温差下最大转换效率接近3%。尽管这一实验效率距离理论值仍有较大差距,但此工作发展的利用多能带交互作用的优化策略为热电研究提供了新思路,而针对p型SnS基宽温域高效热电晶体材料的首次器件尝试也为未来促进这一全新热电体系的器件发展奠定了实验基础。此外,高达~0.7的室温 ZT 值也表明,在性能进一步提升的基础上,p型SnS晶体热电材料还有望应用于近室温热电制冷,为当前唯一商用的 Bi_2Te_3 材料提供具备环境友好、储量丰富和成本低等优势的重要替代品。

SnS基热电器件在温差发电和电子制冷领域均具有潜在应用价值,但它们的性能在很大程度上受电极与热电材料之间接触的影响,其中接触材料和连接工艺的选择与优化至关重要。理想的接触材料需要兼顾良好的导电性、较好的化学稳定性和热界面兼容性。具体而言,较低的接触电阻可以确保电流有效进出热电材料,减少能量损耗;良好的化学稳定性可以避免在长期高温的工作条件下产生界面化合物;与SnS相近的热膨胀系数,可确保良好的界面兼容性使电极与热电材料的紧密结合,提高热电器件的可靠性。此外,在选择接触材料的同时,需要同步确定接触材料与热电材料之间的连接工艺,目前常见的连接工艺有热压烧结、放电等离子烧结、电镀、化学镀、热喷涂、弹簧压力接触等,不同的连接工艺各有其优缺点。目前,在实验室条件下应用最广泛的连接工艺是烧结法,该方法获得的接触层与热电材料的结合最为紧密,接触电阻小,可以确保界面的传输性和器件的可靠性。因此,未来SnS基热电器件的主要研究方向是通过借助多元

相图等理论方法结合实验尝试,获得具有相稳定性的材料;结合连接工艺和接触材料的性能要求,制备高效的接触材料,并通过实验手段对其进行全方位评估。最终获得与SnS热膨胀系数相近、接触电阻小、稳定性强的接触材料,并获得与之匹配的连接工艺,开发出高性能的SnS基热电器件,以推动这种低成本、环境友好型热电材料的实际应用。

4 p型SnS多晶材料的热电性能优化

尽管p型SnS晶体热电材料表现出优异的宽温域热电性能,但晶体样品复杂的制备工艺和苛刻的生长条件以及层状晶体较差的机械性能,都对基于p型SnS晶体材料的热电器件加工和开发带来了技术挑战。与此对应,多晶SnS由于其同样较低的本征热导率以及相对简单的工艺流程和较高的机械强度,逐渐受到了研究人员的重视。近年来,人们在SnS多晶热电性能的研究领域也取得了显著的进展。尽管SnS多晶在室温的 ZT 值尚未达到晶体的水平,但其在高温下的性能已有显著提高。研究者们通过元素掺杂来提升载流子浓度,通过合金化调整能带结构、微结构调制以及织构化等手段进行优化,在800~900 K的温度范围内,成功将SnS多晶材料的 ZT 值从~0.1提升至0.8~1.3,如图5所示。

2010年,Parker等人^[43]基于第一性原理的计算结果表明,SnS具有较高的塞贝克系数,适当的p型掺杂可使SnS成为废热回收领域的潜在热电材料。2014年,Tan等人^[3]首次采用机械合金化和放电等离子烧结技术制备了SnS多晶热电材料,样品具有较高的塞贝克系数和较低的热导率,在823 K时实现了~0.16的 ZT 值,为SnS多晶材料的热电研究奠定了实验基础。进一步地,通过引入5%的Ag作为p型掺杂剂提升空穴载流子浓度和电导率(图5(a)),结合p型SnS中相对较高的塞贝克系数(图5(b)),Tan等人^[44]将最优样品在923 K时的 PF 值提升至~ $3.0 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$,如图5(c)所示。由于Ag掺杂保持了SnS的本征低热导特性(图5(d)和(e)),最终,在923 K时实现了~0.6的最大 ZT 值^[44],如图5(f)所示。此后,多位研究者的工作也多次证实了Ag在SnS多晶材料中的热电性能优化效果^[33,45~49]。在Ag掺杂的基础上,碱金属Li、Na等元素掺杂的p型SnS多晶热电材料被不断开发,且由于掺杂效率的差异,最终实现了不同程度的热电性能优化^[31,40,50~53],如图5所示。

能带工程同样是优化p型SnS多晶材料热电性能的有效策略。由于SnSe与SnS在晶体结构、能带结构、带

了材料热电性能的持续性突破。这些研究不断凸显了p型SnS基热电材料在实际应用中的重要潜力。然而,当前的研究仍主要集中在材料热电性能层面,缺乏对其热电器件的深入研究,这源于晶体材料较差的机械性能和可加工性以及多晶材料仍十分不足的中低温性能。要实现这类新型热电材料的实际应用,未来研究应重点关注以下方面。

其一,材料性能仍需持续优化。p型SnS的中低温热电性能仍有较大的提升空间,提升载流子迁移率应当成为后续研究的重点。近年来发展迅速的“素化”策略或许会产生重要影响,针对材料内部仍存在的大量微观缺陷开展进一步的精细调控,弱化点缺陷散射的不利影响,有望大幅提升其中低温热电性能。此外,针对

其晶体和多晶不同趋势的性能曲线,如何将二者的优势相结合,实现具备更强取向和适当机械性能的组织化样品,有望得到宽温域性能可观的p型SnS基热电材料。

其二,器件研究需要加大力度。尽管p型SnS在材料热电性能上实现了一定突破,其器件研究仍处于起步阶段。针对高性能的p型SnS材料,尤其是晶体材料,开展器件界面结构的设计和探索,最大化发挥材料性能的优势,有望实现器件效率上的突破。此外,如何将p型材料的研究经验应用于n型材料探索,以开发基于全SnS基的热电器件,是推动低成本、环境友好、高性能的SnS基热电材料在中低温废热回收乃至近室温热电制冷等领域实现实际应用的关键。

参考文献

- 1 Qin B, Zhao L D. Moving fast makes for better cooling. *Science*, 2022, 378: 832–833
- 2 He W, Wang D, Dong J F, et al. Remarkable electron and phonon band structures lead to a high thermoelectric performance $ZT > 1$ in earth-abundant and eco-friendly SnS crystals. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 10048–10056
- 3 Tan Q, Li J F. Thermoelectric properties of Sn-S bulk materials prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *J Elec Materi*, 2014, 43: 2435–2439
- 4 Tan G, Zhao L D, Kanatzidis M G. Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials. *Chem Rev*, 2016, 116: 12123–12149
- 5 Zhao L. Carriers: The less, the faster. *MatLab*, 2022, 1: 1–3
- 6 Pei Y, LaLonde A D, Heinz N A, et al. Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency. *Adv Mater*, 2011, 23: 5674–5678
- 7 Pei Y L, Wu H, Wu D, et al. High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through 3D modulation doping. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 13902–13908
- 8 Xiao Y, Wang D, Zhang Y, et al. Band sharpening and band alignment enable high quality factor to enhance thermoelectric performance in n-type PbS. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 4051–4060
- 9 Jiang B, Yu Y, Cui J, et al. High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance. *Science*, 2021, 371: 830–834
- 10 Chattopadhyay T, Pannetier J, Von Schnering H G. Neutron diffraction study of the structural phase transition in SnS and SnSe. *J Phys Chem Solids*, 1986, 47: 879–885
- 11 Xiao Y, Zhao L D. Seeking new, highly effective thermoelectrics. *Science*, 2020, 367: 1196–1197
- 12 Rundle J, Leoni S. Layered tin chalcogenides SnS and SnSe: Lattice thermal conductivity benchmarks and thermoelectric figure of merit. *J Phys Chem C*, 2022, 126: 14036–14046
- 13 Li W, Yang C. Suppressed thermal conductivity of bilayer SnS: A comparative study among the monolayer, bilayer and bulk SnS. *Physica E-Low-dimensional Syst NanoStruct*, 2023, 145: 115521
- 14 Aseginolaza U, Bianco R, Monacelli L, et al. Strong anharmonicity and high thermoelectric efficiency in high-temperature SnS from first principles. *Phys Rev B*, 2019, 100: 214307
- 15 Xiao Y, Chang C, Pei Y, et al. Origin of low thermal conductivity in SnSe. *Phys Rev B*, 2016, 94: 125203
- 16 Zhang Y, Skoug E, Cain J, et al. First-principles description of anomalously low lattice thermal conductivity in thermoelectric Cu-Sb-Se ternary semiconductors. *Phys Rev B*, 2012, 85: 054306
- 17 Nielsen M D, Ozolins V, Heremans J P. Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 570–578
- 18 Zhao L D, Tan G, Hao S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe. *Science*, 2016, 351: 141–144
- 19 Li Z, Su X, Tang X. Doping achieves high thermoelectric performance in SnS: A first-principles study. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14: 6916–6925
- 20 Guan J, Zhang Z, Dou M, et al. Thermoelectric properties of Bi-doped SnS: First-principle study. *J Phys Chem Solids*, 2020, 137: 109182

- 21 Sun B Z, Ma Z, He C, et al. Enhanced thermoelectric performance of layered SnS crystals: The synergetic effect of temperature and carrier concentration. *RSC Adv*, 2015, 5: 56382–56390
- 22 Tolłoczko A K, Zelewski S J, Ziembicki J, et al. Photoemission study of the thermoelectric group IV–VI van der Waals crystals (GeS, SnS, and SnSe). *Adv Opt Mater*, 2024, 12: 2302049
- 23 He W, Wang D, Wu H, et al. High thermoelectric performance in low-cost $\text{SnS}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$ crystals. *Science*, 2019, 365: 1418–1424
- 24 Nassary M M. Temperature dependence of the electrical conductivity, Hall effect and thermoelectric power of SnS single crystals. *J Alloys Compd*, 2005, 398: 21–25
- 25 Wu H, Lu X, Wang G, et al. Sodium-doped tin sulfide single crystal: A nontoxic earth-abundant material with high thermoelectric performance. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1800087
- 26 Cruz M, Morales J, Espinos J P, et al. XRD, XPS and Sn NMR study of tin sulfides obtained by using chemical vapor transport methods. *J Solid State Chem*, 2003, 175: 359–365
- 27 Burton L A, Colombara D, Abellon R D, et al. Synthesis, characterization, and electronic structure of single-crystal SnS, Sn_2S_3 , and SnS_2 . *Chem Mater*, 2013, 25: 4908–4916
- 28 Ho T T, Jokar E, Quadir S, et al. Enhancing the photovoltaic properties of SnS-based solar cells by crystallographic orientation engineering. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2022, 236: 111499
- 29 Ho C H, Lin W Y, Chao L C, et al. Study of structural, thermoelectric, and photoelectric properties of layered tin monochalcogenides SnX ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) for energy application. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 4896–4905
- 30 Zhan S, Zheng L, Xiao Y, et al. Phonon and carrier transport properties in low-cost and environmentally friendly SnS_2 : A promising thermoelectric material. *Chem Mater*, 2020, 32: 10348–10356
- 31 Wang Z, Wang D, Qiu Y, et al. Realizing high thermoelectric performance of polycrystalline SnS through optimizing carrier concentration and modifying band structure. *J Alloys Compd*, 2019, 789: 485–492
- 32 Han Y M, Zhao J, Zhou M, et al. Thermoelectric performance of SnS and SnS–SnSe solid solution. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4555–4559
- 33 Asfandiyar, Li Z, Sun F H, et al. Enhanced thermoelectric properties of p-type $\text{SnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$ solid solution doped with Ag. *J Alloys Compd*, 2018, 745: 172–178
- 34 Asfandiyar, Wei T R, Li Z, et al. Thermoelectric SnS and SnS–SnSe solid solutions prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering: Anisotropic thermoelectric properties. *Sci Rep*, 2017, 7: 43262
- 35 Feng D, Ge Z H, Chen Y X, et al. Hydrothermal synthesis of SnQ ($\text{Q} = \text{Te}, \text{Se}, \text{S}$) and their thermoelectric properties. *Nanotechnology*, 2017, 28: 455707
- 36 Li Z, Wang Q, Yang X, et al. Quasi-commercial production of SnS-based nanosheets with enhanced thermoelectric performance via a wet chemical synthesis. *Chem Eng J*, 2022, 430: 133049
- 37 Tan Q, Wu C F, Sun W, et al. Solvothermally synthesized SnS nanorods with high carrier mobility leading to thermoelectric enhancement. *RSC Adv*, 2016, 6: 43985–43988
- 38 Liu W D, Shi X L, Lin Z J, et al. Morphology and texture engineering enhancing thermoelectric performance of solvothermal synthesized ultralarge SnS microcrystal. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3: 2192–2199
- 39 Prado-Gonjal J, Gainza J, Aguayo I, et al. High thermoelectric performance of rapidly microwave-synthesized Sn_{1-x}S . *Mater Adv*, 2020, 1: 845–853
- 40 Niu Y, Chen Y, Jiang J, et al. Enhanced thermoelectric performance in Li doped SnS via carrier concentration optimization. *IOP Conf Ser-Mater Sci Eng*, 2020, 738: 012016
- 41 Čermák P, Hejtmánek J, Plecháček T, et al. Thermoelectric properties and stability of Tl-doped SnS. *J Alloys Compd*, 2019, 811: 151902
- 42 Rau H. High temperature equilibrium of atomic disorder in SnS. *J Phys Chem Solids*, 1966, 27: 761–769
- 43 Parker D, Singh D J. First principles investigations of the thermoelectric behavior of tin sulfide. *J Appl Phys*, 2010, 108: 083712
- 44 Tan Q, Zhao L D, Li J F, et al. Thermoelectrics with earth abundant elements: Low thermal conductivity and high thermopower in doped SnS. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 17302–17306
- 45 Asfandiyar, Cai B, Zhao L D, et al. High thermoelectric figure of merit $ZT > 1$ in SnS polycrystals. *J Materiomics*, 2020, 6: 77–85
- 46 Liu Y, Skelton J M, Xia X, et al. A combined experimental and modelling approach for the evaluation of the thermoelectric properties of Ag-doped SnS. *J Mater Chem C*, 2024, 12: 508–520
- 47 He Z, Zhu J, Su W, et al. Achieving high quality factor and enhanced thermoelectric performance in polycrystalline SnS by Ag doping and Se alloying. *Appl Phys Lett*, 2023, 123: 242104
- 48 Kobayashi K, Takahashi M, Moore S, et al. Electronic and thermal transport properties of nanostructured thermoelectric materials sintered from chemically synthesized tin sulfide nanoparticles and effects of Ag and Se doping. *ACS Appl Energy Mater*, 2014, 7: 4484–4493
- 49 Asfandiyar, Xue W, Mao J, et al. Thermoelectric performance enhancement in SnS polycrystals owing to hole doping combined with textured

- microstructures. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2024, 16: 38073–38082
- 50 Zhou B, Li S, Li W, et al. Thermoelectric properties of SnS with Na-doping. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 34033–34041
- 51 Tang H, Dong J F, Sun F H, et al. Adjusting Na doping via wet-chemical synthesis to enhance thermoelectric properties of polycrystalline SnS. *Sci China Mater*, 2019, 62: 1005–1012
- 52 Wu H, Peng K, Zhang B, et al. Realizing high thermoelectricity in polycrystalline tin sulfide via manipulating fermi surface anisotropy and phonon dispersion. *Mater Today Phys*, 2020, 14: 100221
- 53 Li M, Shao H, Xu J, et al. Microstructure engineering beyond $\text{SnSe}_{1-x}\text{S}_x$ solid solution for high thermoelectric performance. *J Materiomics*, 2018, 4: 321–328
- 54 Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, 508: 373–377
- 55 Lin C C, Lydia R, Yun J H, et al. Extremely low lattice thermal conductivity and point defect scattering of phonons in Ag-doped $(\text{SnSe})_{1-x}(\text{SnS})_x$ compounds. *Chem Mater*, 2017, 29: 5344–5352
- 56 Yang H Q, Wang X Y, Wu H, et al. Sn vacancy engineering for enhancing the thermoelectric performance of two-dimensional SnS. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 3351–3359

Summary for “低成本p型SnS: 一种有前景的中低温热电材料”

Low-cost p-type SnS-based materials: Promising candidates for low-to-mid-temperature thermoelectrics

Shan Liu¹, Dongrui Liu¹, Yuting Qiu², Bingchao Qin^{1*} & Li-Dong Zhao^{1*}

¹ School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China;

² Beihang School, Beihang University, Beijing 100191, China

* Corresponding authors, E-mail: qinbingchao@buaa.edu.cn; zhaolidong@buaa.edu.cn

As global energy and environmental challenges become increasingly severe, thermoelectric materials have garnered significant attention for their potential as eco-friendly energy conversion systems. These materials can efficiently convert heat into electrical energy, making them rather important for applications in key technology areas such as aerospace, industrial waste heat recovery, and active cooling. Despite notable advancements in the research of traditional thermoelectric materials, the development of environmentally friendly alternatives with high-ranged performance remains in its nascent stages. In this context, tin sulfide (SnS), a wide bandgap thermoelectric material, emerges as a promising candidate for achieving high-efficiency thermoelectric conversion over a broad temperature range.

This review provides a detailed discussion of the fundamental properties of SnS materials, including their crystal, electronic, and phonon structures. A systematic review of the preparation methods for single-crystal growth and polycrystal synthesis is also presented. Building upon this foundation, we comprehensively analyze and summarize the optimization strategies and the latest research advancements related to SnS-based crystals and polycrystals, with a focus on the key representative findings. Additionally, we conduct an in-depth analysis of the current challenges faced by SnS-based thermoelectric materials and devices, as well as offer a perspective on future development directions.

This paper begins with a detailed discussion of the crystal structure of the low-temperature *Pnma* phase of SnS. Emphasis is placed on its unique low-symmetry layered structure, which contributes to its strongly anisotropic properties. These characteristics are analyzed through the phonon structure perspective, revealing their critical role in the material's intrinsically low thermal conductivity. Furthermore, the electronic band structure of SnS is explored in depth to understand its multiple band transport characteristics. Significant improvements in electrical transport properties are achieved through the collaborative optimization of carrier mobility and effective mass. Subsequently, the paper systematically reviews the various technologies for SnS-based crystal growth and polycrystal synthesis, including the temperature gradient method, chemical vapor deposition, melting method, mechanical alloying, chemical methods, and spark plasma sintering. Based on this, strategies and recent advancements in optimizing the thermoelectric properties of SnS crystals and polycrystals are discussed in detail. These strategies include carrier concentration regulation, texture control, and band structure engineering, etc.

Given the research results, it is expected that p-type SnS materials hold considerable potential for applications in thermoelectric power generation and electronic cooling, potentially serving as viable alternatives to the traditional and commercial bismuth telluride-based thermoelectrics. However, the practical application of p-type SnS is currently hindered by issues such as insufficient processability, the complexity of preparation methods, as well as the lack of research on p-type SnS-based thermoelectric devices. Therefore, realizing compromise between thermoelectric and mechanical properties might be of substantial importance for further development. Additionally, n-type SnS-based thermoelectric materials remain primarily at the theoretical level and have not yet been developed with promising performance, making the fabrication of all-SnS-based thermoelectric devices rather difficult. These challenges highlight the current limitations in SnS-based thermoelectric research while also providing clear directions for future investigation. This review not only enhances the theoretical understanding of p-type SnS-based thermoelectric materials, but also offers innovative perspectives and solutions for their practical applications in the near future.

p-type SnS, thermoelectric materials, carrier mobility, effective mass, thermoelectric device

doi: [10.1360/TB-2024-0806](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0806)