

SnSe薄膜的制备及其应用研究进展

施钧策, 邱美叶, 孙康迅, 郑照轩, 孔惠颖, 李 轩, 李再金*, 李 林, 乔忠良, 曲 轶, 徐东昕

海南省激光技术与光电功能材料重点实验室, 海南省院士团队创新中心,
海南师范大学物理与电子工程学院, 海南 海口

收稿日期: 2023年3月15日; 录用日期: 2023年6月13日; 发布日期: 2023年6月28日

摘 要

硒化锡(SnSe)是一种典型的层状二维P型半导体材料, 因其优异的光电性能和热电性能以及其所含元素在地球含量充足且对环境友好的优点, 广泛应用于太阳能电池、光电探测和热电器件等领域, 并且在可充电电池中也有很大的应用前景。因此, 对于SnSe薄膜的研究及应用逐渐成为当下热点。本文首先阐述了SnSe材料的特性, 其次介绍了SnSe薄膜在国内外的研究现状, 同时研究了三种典型的SnSe薄膜的制备方法, 最后对SnSe薄膜在太阳能电池、锂离子电池、柔性热电器件等领域的应用进展进行了总结与展望。SnSe薄膜的出现, 再次促进了光伏行业的显著发展。

关键词

SnSe薄膜, 热电性能, 太阳能电池

Progress in Preparation and Applications of SnSe Thin Films

Junce Shi, Meiye Qiu, Kangxun Sun, Zhaoxuan Zheng, Huiying Kong, Xuan Li, Zaijin Li*, Lin Li, Zhongliang Qiao, Yi Qu, Dongxin Xu

Key Laboratory of Laser Technology and Optoelectronic Functional Materials of Hainan Province, Academician Team Innovation Center of Hainan Province, College of Physics and Electronic Engineering, Hainan Normal University, Haikou Hainan

Received: Mar. 15th, 2023; accepted: Jun. 13th, 2023; published: Jun. 28th, 2023

Abstract

Tin selenide (SnSe) is a typical layered two-dimensional P-type semiconductor material. Because

*通讯作者。

文章引用: 施钧策, 邱美叶, 孙康迅, 郑照轩, 孔惠颖, 李轩, 李再金, 李林, 乔忠良, 曲轶, 徐东昕. SnSe薄膜的制备及其应用研究进展[J]. 光电子, 2023, 13(2): 52-62. DOI: 10.12677/oe.2023.132007

of its excellent photoelectric and thermoelectric properties and the advantages of its abundant elements in the earth and environmentally friendly, it is widely used in solar cells, photoelectric detection, thermoelectric devices and other fields, and has great application prospects in rechargeable batteries. Therefore, the research and application of SnSe thin film has gradually become the current hot spot. This paper first describes the characteristics of SnSe materials, then introduces the research status of SnSe thin films at home and abroad, and studies the preparation methods of three typical SnSe thin films. Finally, it summarizes and prospects the application of SnSe thin films in solar cells, lithium ion batteries, flexible thermoelectric devices and other fields. The appearance of SnSe thin film has once again promoted the remarkable development of photovoltaic industry.

Keywords

SnSe Thin Films, Thermoelectric Properties, Solar Cells

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着当今社会科学技术的进步, 能源枯竭和环境污染等问题随之而来。可持续发展理念贯彻在各类研究中, 清洁能源的探索及开发成为研究人员的重点研究课题。现如今, 各种清洁能源如太阳能、风能、生物能、水能、地热能、氢能等相继被开发采用, 但在众多的新能源体系中, 可以代替传统化石燃料的热电材料具有非常突出的优势。

热电材料是一种能将热能和电能相互转换的功能材料, 具有绿色环保的优点, 运用热电材料的温差发电技术可以直接将废热直接转化为可用电能, 从而提高能量的利用率。热电材料在很多领域中都有着重要的作用。在能源危机趋于严重的今天, 进行新型热电材料的研究具有很强的现实意义。例如, 热电材料薄膜不仅能够通过低维结构调控其热电特性, 且能与目前的半导体器件工艺兼容, 具有广泛的应用前景。热电发电机是一种基于热电效应(塞贝克效应、帕尔贴效应和汤姆逊效应)的换能器件, 转换效率与热电材料的热电优值(ZT)成正比。 ZT 的定义式为:

$$ZT = S^2 \sigma \frac{T}{\kappa} \quad (1)$$

式中, S 、 σ 、 κ 、 T 分别为塞贝克系数、电导率、热导率和绝对温度。 $S^2 \sigma$ 为功率因子(PF)。通过测量材料的塞贝克(Seebeck)系数、电导率、热导率和绝对温度, 可以通过计算得到材料的热电优值。从公式中, 我们也可以得出性能优异的热电材料, 往往具有高的功率因子以及低的热导率。

在二维层状金属硫系化合物中, IV-VI 主族化合物具有带隙适中(1.0 eV~2.0 eV), 对可见光吸收率大, 化学稳定性高、元素含量丰富等优点。而 SnSe 是一种重要的 IV-VI 主族化合物半导体材料, 属于正交晶系, 其单晶薄膜通常表现出 p 型导电特性。因此, 可以吸收可见光谱内的大部分太阳光, 具有良好的光电性能。在 2014 年, Zhao 等人[1]运用布里支曼法制备了较好的单晶 SnSe, 并发现了单晶 SnSe 有着良好的光电、热电性能, 经实验测得 SnSe 的 ZT 在 923 K 的温度下可以达到 2.6, 这一性能的重大发现使得研究人员把探索的目光转向了 SnSe 材料, 这些优良的性能使得 SnSe 能够广泛应用在光电器件上。

2. SnSe 薄膜的研究进展

SnSe 作为一种 p 型的窄禁带半导体材料, 其体材料的直接带隙为 1.3 eV, 具有较高的光吸收系数, 可吸收大部分波段的太阳光。作为 IV-VI 族化合物的一员, 除了具有本族化合物常见的优异性质外还具有其它特殊的性质: 层状结构, 具有各向异性, 优异的光电和热电性质等。自 2014 年以来, Zhao 制备出了较好的单晶 SnSe, 因此 SnSe 热电材料被认为是最有前景的热电材料, 这吸引了各个国家的研究人员对其进行研究开发。从前人的实验中可以发现, 虽然单晶 SnSe 具有优异的热电性能, 但在实际应用中却也有很大的局限性, 例如: 晶体生长条件严格、生产成本高等原因, 并不适合商业化生产。而多晶 SnSe 又很难达到像单晶 SnSe 那样高的 ZT 值。因此研究人员又把目光投向了薄膜 SnSe, 本节介绍了近几年国内外研究人员对于 SnSe 薄膜的制备和研究并汇制成表。

2.1. 国内 SnSe 薄膜的研究进展

2017 年, Suen 等人[2]采用脉冲激光沉积法(PLD)在厚度为 300 nm 的硅衬底沉积 80° 掠入射角的多晶 SnSe 薄膜。该方法极大地减小了薄膜的晶粒尺寸, 致使 PF 显著提高, 可达 100% 以上。最大塞贝克系数和 PF 分别为 $498.5 \mu\text{V/K}$ 、 $18.5 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。通过实验, 进一步证明采用此等方法制备的 SnSe 薄膜的 ZT 值明显大于相应的单晶薄膜。

2018 年, Wenting Wang 等人[3]采用机械合金化直接制备的 SnSe 粉末, 通过热蒸发法制备 n 型 SnSe 薄膜。随后对样品进行退火处理, 薄膜的热电性能得到提高, 当退火温度为 673 K 时, 制备的 n 型导电薄膜的 Seebeck 系数高达 $209 \mu\text{V/K}$, 电导率超过 5 S/cm , 最大 PF 达到 $21 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。当退火时间增加到 4 h 时, 获得了更高的 PF 值 $120 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。该实验表明, 退火是提高 SnSe 薄膜热电性能的有效途径。

2019 年, Lirong Song 等人[4]采用单片 SnSe 化合物靶材, 利用磁控溅射技术在熔融石英衬底上制备 SnSe 薄膜。该实验研究了退火工艺对 PF 、塞贝克系数及内部结构等的影响。结果表明, 在 700 K 退火的薄膜样品比块体多晶 SnSe 以及其他温度退火的薄膜样品(600 K、800 K 和 1000 K)有更好的热电性能。

2020 年, 崔树松等人[5]采用电子束蒸镀预制层再硒化的方式, 在玻璃基底上制备了 SnSe 薄膜。用 X 射线衍射仪(XRD)、拉曼光谱、扫面电子显微镜(SME)等表征手段研究了 SnSe 薄膜的物相、微观形貌和光学性能。在 450°C 下硒化退火 60 min 可制备出纯相的多晶 SnSe 薄膜, 其带隙为 0.93 eV。在 980 nm 激光器照射下其响应时间和恢复时间分别为 62 ms 和 80 ms, 具有较好的红外响应性能。

同年, Lanzhong Hao 等人[6]采用磁控溅射法在 300 nm 厚的硅片基底上制备了 5 nm 厚的 SnSe 薄膜。为了获得高质量的薄膜, 该团队对靶基距、沉积温度(450°C)、气压(1.0 Pa)和溅射功率(10 W)进行了优化。使得制备出的 SnSe 薄膜在晶片尺寸上表现出较高的结晶度和均匀连续性。值得提及的是, 该团队制备的 SnSe 光电探测器表现出紫外 - 可见 - 近红外光响应, 具有 277.3 AW^{-1} 的高响应度, 探测率为 7.6×10^{11} Jones。这些优异性能使得 SnSe 薄膜在开发高性能光电器件方面具有广阔的应用前景。

2021 年, 崔岩等人[7]利用磁控溅射技术在 Si/SiO₂ 衬底上制备了厚度约为 500 nm 的 SnSe 薄膜, 并分析了沉积温度对 SnSe 薄膜结构和热电性能的影响。在 573 K 的沉积温度条件下, 薄膜具有约为 $1.25 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 的 PF 。当沉积温度升高至 773 K 时, 薄膜在 573 K 的测试温度下, 其最大 PF 为 $0.5 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。该实验结果证明了高沉积温度对 SnSe 薄膜微观结构和热电性能调控的重要性。

2.2. 国外 SnSe 薄膜的研究进展

2016 年, Urmila 等人[8]采用反应蒸发法成功地在玻璃衬底上沉积了 p 型 SnSe 多晶薄膜。薄膜呈现直接允许跃迁, 光学带隙为 1.2 eV。制备出 SnSe 薄膜的塞贝克系数为 $7863 \mu\text{V/K}$, PF 达 $7.2 \times 10^{-4} \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 在 42 K 下, 测得其薄膜的 ZT 为 1.2。实验证明了制备的 SnSe 薄膜是低温热电应用的理想材

料。

2017年, Giuk 等人[9]采用热共蒸发法在硼硅酸盐玻璃制备了 $1\ \mu\text{m}\sim 2\ \mu\text{m}$ 的 SnSe 薄膜。研究表明, SnSe 薄膜由于其载流子浓度的宽可调性, 可以适应广泛的应用。例如, 载流子密度在 $10^{15}\ \text{cm}^{-3}$ 的 SnSe 薄膜适用于光伏器件, 而载流子密度较高的 SnSe 薄膜则适用于热电器件。

2018年, Matthew 等人[10]通过热蒸发法在玻璃衬底上制备了约 $1\ \mu\text{m}$ 厚制备了的 SnSe 纳米片, 在 $375\ \text{K}\sim 450\ \text{K}$ 之间表现出较低热导率 $0.08\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。

2020年, Van Quang Nguyen 团队[11]使用热蒸发法制备 SnSe 薄膜, 并探究了 Se/Sn 通量比对在 MgO 衬底上 SnSe 薄膜生长和热电性能的影响。实验发现 Seebeck 系数在室温下为正, 随着温度的升高而减小, 当薄膜 Se/Sn = 1 时, Seebeck 系数变为负值。当 Se/Sn = 0.8 时, SnSe 薄膜在 $550\ \text{K}$ 时, 获得最大 PF 为 $3.74\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。

2021年, Tomoya Horide 等人[12]采用脉冲激光沉积法成功制备了 Bi 掺杂的 n 型 SnSe 薄膜。其中 Bi 含量为 5.7% 时表现出 n 型霍尔电阻率和 n 型 Seebeck 系数。薄膜在 300°C 时的 Seebeck 系数和电导率分别为 $-608\ \mu\text{V/K}$ 和 $-385\ \mu\text{V/K}$ 、 $0.44\ \text{S/cm}$ 和 $1.5\ \text{S/cm}$ 。

同年, P. S. Satheesh Kumar 等人[13]采用喷雾热解法在衬底温度为 $250^\circ\text{C}\sim 375^\circ\text{C}$ 下成功制备了 p 型半导体 SnSe 薄膜, 并利用 XRD 和 SEM 等表征手段研究了 SnSe 薄膜的光电性能。所制备出的薄膜其光学带隙为 $1.14\ \text{eV}\sim 1.24\ \text{eV}$, 确定了该技术沉积 SnSe 薄膜的最佳衬底温度为 300°C 。更进一步证实了 SnSe 薄膜作为太阳能电池的窗口层的可行性。

2022年, Pinaki Mandal 等人[14]采用电沉积和溶剂热两种方法制备 SnSe 薄膜, 两种方法制备出的 SnSe 薄膜的光学带隙分别为 $1.33\ \text{eV}$ 和 $1.19\ \text{eV}$ 。并对其光学特性进行研究。光致发光(PL)光谱显示在 $435\ \text{nm}$ 附近有很强的蓝光发射带, 这一结果再次证明了 SnSe 薄膜在光电器件中的潜在应用。

Table 1. In the past seven years, researchers at home and abroad have studied SnSe thin films

表 1. 近七年国内外研究人员对于 SnSe 薄膜的研究

年份	制备技术	衬底	温度	塞贝克系数	功率因子
2016 年[8]	反应蒸发法	玻璃	42 K	$7863\ \mu\text{V/K}$	$7.2 \times 10^{-4}\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2017 年[2]	脉冲激光沉积技术	Si	478 K	$498.5\ \mu\text{V/K}$	$18.5\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2017 年[9]	热共蒸发法	硼硅玻璃	773 K	/	/
2018 年[3]	热蒸发法	BK7 玻璃	673 K	$209\ \mu\text{V/K}$	$21\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2018 年[10]	热蒸发法	玻璃	$375\ \text{K}\sim 450\ \text{K}$	/	$0.08\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
2019 年[4]	磁控溅射技术	熔融石英	700 K	$100\ \mu\text{V/K}$	$1.3\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2020 年[11]	热蒸发法	MgO	550 K	$400\ \mu\text{V/K}$	$3.74\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2020 年[5]	电子束热蒸发法	玻璃	723 K	/	/
2020 年[6]	磁控溅射技术	Si	723 K	/	/
2021 年[7]	磁控溅射技术	Si/SiO ₂	573 K	$450\ \mu\text{V/K}$	$1.25\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2021 年[12]	脉冲激光沉积法	STO	573 K	$-250\ \mu\text{V/K}$	$0.3\ \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$
2021 年[13]	喷雾热解法	玻璃	$523\ \text{K}\sim 648\ \text{K}$	/	/
2022 年[14]	电沉积和溶剂热	FTO	/	/	/

从表 1 中可以看出,不同的制备技术、衬底温度、退火温度及时长对 SnSe 薄膜的热电性能均有很大的影响。随着研究人员对 SnSe 材料的深入了解及相关制备技术的日渐成熟,当前已经可以制备出高功率因子的 SnSe 薄膜并使其广泛的应用在热电转换领域。但是就目前发展水平而言,SnSe 薄膜的热电性能与块体材料相比还有很大的差距,如何进一步提高 SnSe 薄膜的热电性能,成为薄膜热电材料研究者亟待解决的问题。

3. SnSe 薄膜的制备方法

SnSe 的光电和热电性能较为优异,其光吸收波段与吸收能力可由 SnSe 的层数和带隙调控。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,有利于实际应用,除了衬底的选择对薄膜特性有重要影响外,不同方法制备出的 SnSe 薄膜其性能也不尽相同。目前,研究人员对于 SnSe 薄膜的制备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 方法有常压 CVD、原子层沉积(ALD)等。常见的 PVD 方法则有脉冲激光沉积(PLD)、热蒸镀、闪蒸法、分子束外延(MBE)及磁控溅射等。通过不同方法制备出的薄膜表现出的热电性能不同。本文主要介绍物理气相沉积中脉冲激光沉积法、真空蒸镀法及磁控溅射法。

3.1. 真空蒸镀法

真空蒸镀的原理如图 1 所示。在真空室内,原材料通过加热变为蒸汽,蒸汽的混合物被输送至基底表面,吸附在基底表面上的分子凝结成核并结晶为薄膜。真空蒸镀方法是真空镀中的主流工艺,主要包括热蒸发、电子束蒸发及等离子强化蒸发技术[15]。采用热蒸发法制备 SnSe 薄膜是将块状的 SnSe 材料通过热蒸发沉积在基板上从而形成 SnSe 薄膜。这种技术广泛应用于玻璃、云母片和蓝宝石等衬底上。真空蒸镀技术可以制备微米级甚至纳米级的镀层,所得镀层的附着力、致密度、硬度和耐蚀性等都比较优异[16]。

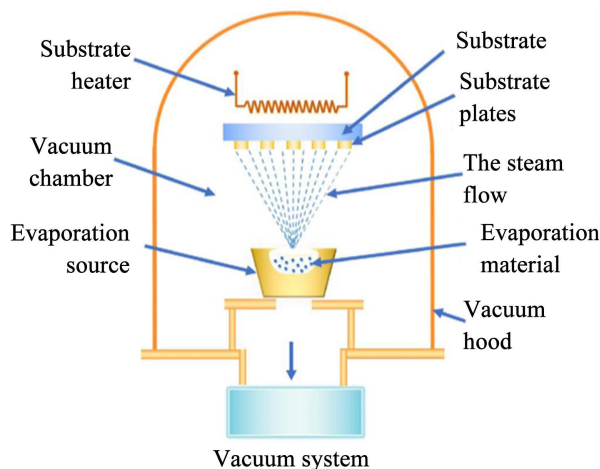


Figure 1. Principle of vacuum evaporation

图 1. 真空蒸镀的原理图

3.2. 磁控溅射法

磁控溅射法制备薄膜的原理如图 2 所示,在真空室内充入适量的惰性气体氩气作为放电的载体,将靶材(沉积材料)置于阴极,以镀膜室壁为阳极,在阴极与阳极之间加一个正交磁场和电场,并在阴极和阳极之间施加几百伏电压,高电压作用使镀膜室内产生等离子辉光放电,Ar 原子电离成为 Ar^+ 和电子,电

子在加速飞向基片的过程中, 不断与 Ar 原子发生碰撞, 电离出大量的 Ar^+ , 在高压电场作用下 Ar^+ 被阴极加速并轰击阴极靶表面, 导致靶内原子获得 Ar^+ 的能量而发生级联碰撞, 中性靶原子摆脱原晶格束缚逸出并沉积在基片上, 最终形成薄膜。

与其它热电薄膜的制备方法相比, 磁控溅射制备 SnSe 薄膜的方法具有工作参数动态调节范围大; 镀膜沉积速度和厚度容易控制; 材料选择范围广等优点, 这些优点有利于 SnSe 薄膜多层及低维结构制备和掺杂及载流子浓度调节。综上所述, 利用磁控溅射技术可以制得大面积且高均匀度的 SnSe 薄膜。

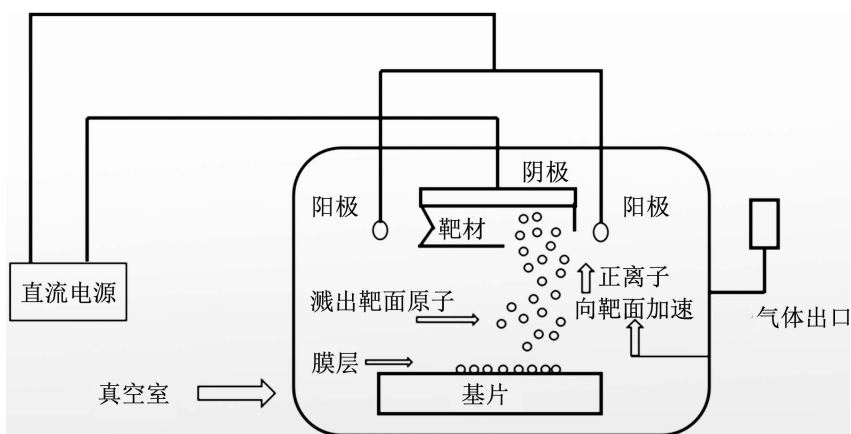


Figure 2. Magnetron sputtering principle diagram

图 2. 磁控溅射法原理图

3.3. 脉冲激光沉积法(PLD)

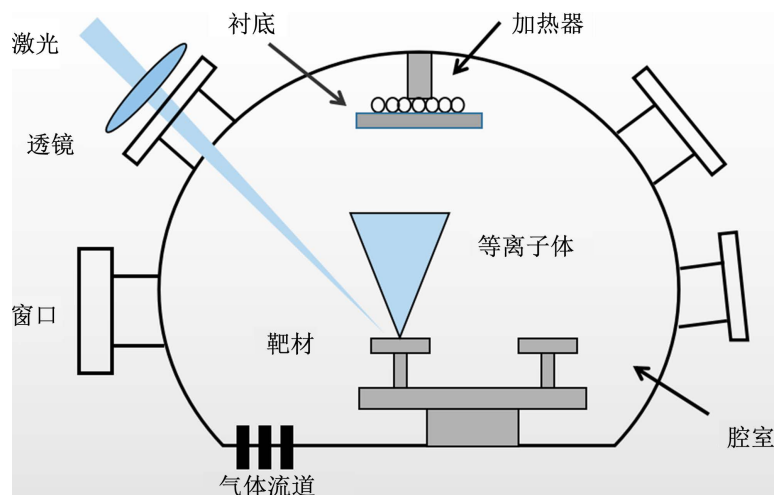


Figure 3. Principle diagram of pulsed laser technology

图 3. 脉冲激光技术原理图

脉冲激光沉积技术(PLD)基本原理如图 3 所示, 一束高能量的脉冲激光在透镜的聚焦下, 通过真空腔体的入射窗聚焦到靶材表面, 在焦点处激光与靶材相互作用, 产生汽化、离化、相爆炸等效应, 在靶材表面烧蚀产生离子、电子、原子和原子团簇等粒子, 这些粒子继续与激光相互作用并在腔体中进行定向膨胀, 形成局域化高温高压的椭球状等离子体羽辉($T > 10^4 \text{ K}$)。在等离子体的膨胀过程中, 伴随着粒子间的相互碰撞、与腔体内气体分子的碰撞等作用, 这些粒子在经过一系列的作用之后到达基底表面, 大量

粒子在衬底上经过形核和生长，最终形成具有特定成分和结构的沉积产物[17]。

对于采用 PLD 法制备薄膜一般分为 3 个过程[18]: 1) 激光与固体表面作用生成等离子体过程; 2) 等离子体向基片方向的定向局域等温绝热膨胀发射; 3) 等离子体羽和基片表面相互作用, 在基片表面生长成膜。与上述两种薄膜制备技术相比, PLD 可以在室温下进行沉积[19]。因此, PLD 技术在薄膜制备方面具有较大的优势, 利用 PLD 技术可以实现 SnSe 薄膜在多种衬底上的制备[20]。

4. SnSe 薄膜的应用进展

一般工业化的传统半导体热电材料的热电优值最大为 1~2, 而 SnSe 具有如此高的 ZT 值和非常低的热导率, 因此研究人员一致认为 SnSe 将是一种很有研究前途的无铅硫族化合物, 将在新型热电材料、内存开关、全息记录、传感器、激光器材料、红外光电器件、阳极材料及太阳能电池器件等领域中, 得到深入开发研究, 并得到广泛应用。

4.1. 太阳能电池应用进展

太阳能在解决全球能源危机的新能源中被寄予重大的希望。太阳能电池以半导体的光伏效应为原理, 当太阳光照射到电池上时, 电池利用光电转换效应将光能转换为电能加以利用。SnSe 薄膜在可见光至近红外区域表现出良好的吸收性, 这使其能够成为太阳能电池的吸收层材料。

2010 年, Matthew A. Franzman 等人[21]采用一种简单的液相法合成具有量子限域效应的 SnSe 纳米晶。其直接光学带隙 $E_g = 1.71$ eV 与太阳光谱相匹配, 在 1.5 G 的光照下制造出 SnSe 薄膜太阳能电池, 取得 0.06% 的光电转换效率。

2014 年, Rahman 等人[22]在 n-Si 单晶上沉积 SnSe 薄膜, 制备 p-SnSe/n-Si 异质结光伏电池, 如图 4 所示。在不同温度下对其进行了电学和光电测试。在低电压下($V < 0.55$ V), 暗场电流密度受多步隧道效应机制控制。然而在相对高的电压下($V > 0.55$ V), 电流限制电导机制为主导, 陷阱浓度为 $2.3 \times 10^{-3}/\text{cm}^3$ 。电容电压测量表明连接处为突变性质, 内建电场为 0.62 V, 内建电场随温度降低速度为 2.83×10^{-3} V/K。电池在 425 mV 开路电压下展示了较强的光伏性质, 接通电流为 $17.23 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 能量转换效率为 6.44%。

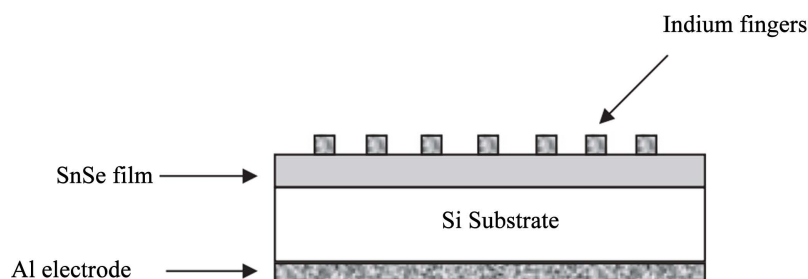


Figure 4. In/SnSe/Si/Al heterojunction schematic [22]

图 4. In/SnSe/Si/Al 异质结示意图[22]

2017 年, Enue Barrios-Salgado 团队[23]采用化学沉积法制备了晶格常数为 11.5873 \AA (SnS-CUB)和 11.9632 \AA (SnSe-CUB)的具有大的简单立方(CUB)晶体结构的硫化锡和硒化锡薄膜, 并将其集成到太阳能电池结构中。所制备的 SnS-Se-CUB 太阳能电池在开路电压为 496 mV; 短路电流密度 7.5 mAcm^{-2} ; 在电池面积为 0.5 cm^2 ; 太阳辐射强度为 1000 Wm^{-2} 的条件下, 其转换效率为 1.15%。

2018 年, Farid, Jamali-Sheini 等人[24]采用电沉积方法沉积纳米结构 SnSe 膜, 研究了铅(Pb)和锌(Zn)对电学和光伏性能的影响, 在掺铅、掺锌和不掺杂的三种情况下分别取得 0.23%、0.42%和 0.06%的效率。结果表明, 使 Zn 掺杂 SnSe 薄膜制备的太阳能电池器件由于具有更高的载流子浓度而表现出更高的效率。

2020年, Behnaz 等人[25]通过采用电化学沉积法生长 SnSe 纳米颗粒薄膜, 用于吸收太阳光, 用作太阳能电池中的吸收层。通过研究 In 掺杂对其物理性能和太阳能电池应用的影响, 通过调节 In 离子浓度增加了 SnSe 薄膜太阳能电池的载流子浓度和效率, 获得 0.36% 的最高光电转换效率, 见图 5。

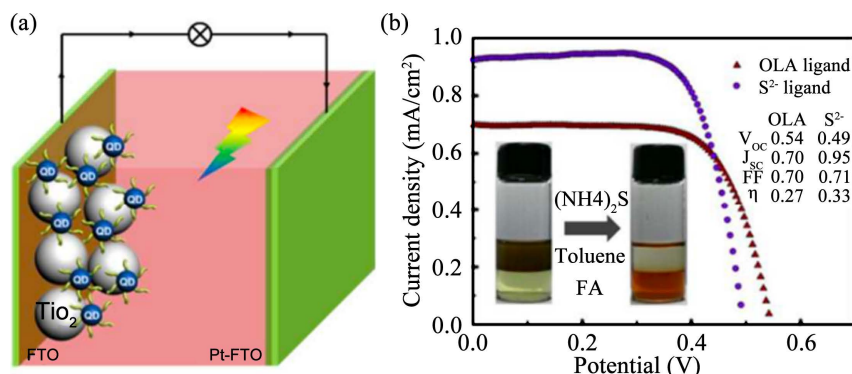


Figure 5. (a) The schematic of quantum dot sensitized solar cell; (b) JV characteristics of solar cell devices before and after ligand exchange under AM1.5 irradiation are simulated [26]

图 5. (a) 量子点敏化太阳能电池的示意图; (b) 模拟 AM1.5 辐照下配体交换前后太阳能电池的 JV 特性[26]

4.2. 锂离子电池应用进展

伴随着世界各个国家对能源需求的不断高涨, 寻找新的储能装置已经成为新能源相关领域的关注热点。锂离子电池具有比能量高、低自放电、循环性能好、无记忆效应和绿色环保等优点, 是目前最具发展前景的高效二次电池和发展最快的化学储能电源。近年来, 锂离子电池在航空航天领域的应用逐渐加强, 无人机、地球轨道飞行器、民航客机等航空航天器中, 都有锂离子电池的存在[27]。锂离子电池的工作原理如图 6 所示, 由正极、负极、隔膜和电解液构成, 其正、负极材料均能够嵌脱锂离子。它采用一种类似摇椅式的工作原理, 充放电过程中锂离子在正负极间来回穿梭, 从一边“摇”到另一边, 往复循环, 实现电池的充放电过程[28]。

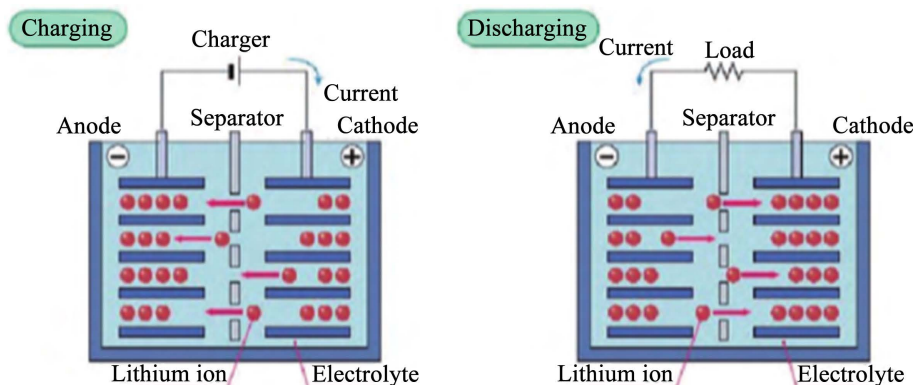


Figure 6. Lithium ion battery charge and discharge principle diagram [28]

图 6. 锂离子电池充放电原理示意图[28]

在我国,《中国制造 2025》中确定的目标是至 2020 年我国生产锂离子电池能量密度达到 300 Wh/kg, 2025 年达到 400 Wh/kg, 2030 年将要达到 500 Wh/kg。可见, 目前商业化锂离子电池的能量密度还有很大的提升空间[29]。锂离子电池的正负极材料的选取是提升其工作效率的关键因素。SnSe 介于三维和二维材料之间, 作为负极材料将有利于提高锂的扩散率。

Mingzhe Xue 等人[30]采用反应脉冲激光沉积(PLD)法制备 SnSe 薄膜。研究了 Li/SnSe 电池的循环伏安 CV 和充放电行为,在前 40 个循环中实现了 400 mAh/g~681 mAh/g 的可逆放电容量。SnSe 薄膜电极的可逆容量大于 5.9 Li/Sn 原子。从 CV 曲线中观察到 1.2 V 和 1.9 V 处的一对还原和氧化峰 Li/SnSe 电池。研究表明了 SnSe 可以提高其电化学性能,具有较高的可逆容量和良好的循环稳定性,是可充电锂电池的理想负极材料。

4.3. 柔性器件应用进展

固态热电器件具有运行安静、零有害排放、使用寿命长等独特优势,在制冷、发电、余热回收等技术领域具有广阔的应用前景[31]。随着柔性电子器件和微型传感器的迅速发展,低成本的柔性热电能量采集器作为一种潜在的电源受到了广泛的关注。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[32]。

Seung Hwaee Heo 等人[33]通过溶液法制备具有单晶水平热电 PF 的高度织构化和空穴掺杂的 SnSe 薄膜,其厚度约为 1 μm ,优化的 SnSe 薄膜表现出 $4.27 \mu\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 的热电 PF ,如图 7 所示。

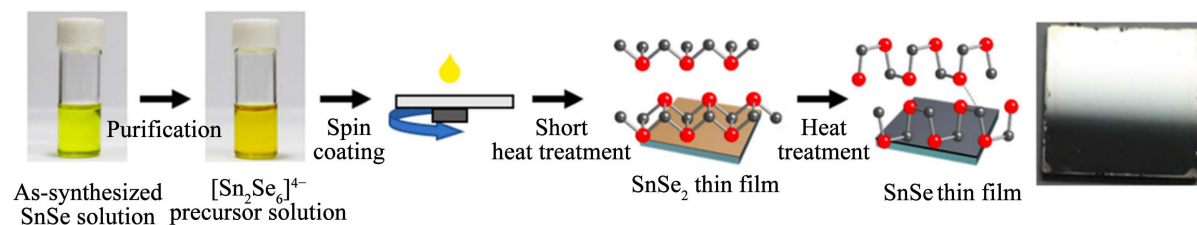


Figure 7. Preparation of highly textured SnSe films by solution method [33]

图 7. 高织构化 SnSe 薄膜的溶液法制备[33]

2014 年, Faheem K. Butt [34]等人采用化学气相沉积法(CVD)制备了高质量的单晶 SnSe 纳米线,如图 8 所示,纳米线长度是大约几十微米,其平均直径为 30 nm~40 nm。生长过程中,取衬底的位置为变量,其它条件不变,不同的衬底温度下可以得到不同形貌的 SnSe,有柱状和片状,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 可以得到质量较好的纳米线。测试其光电性能,与不加光状态相比在光照下纳米线的光电流高出了 4 倍。进一步展示 SnSe 纳米线在光伏和光学器件方面的潜力。

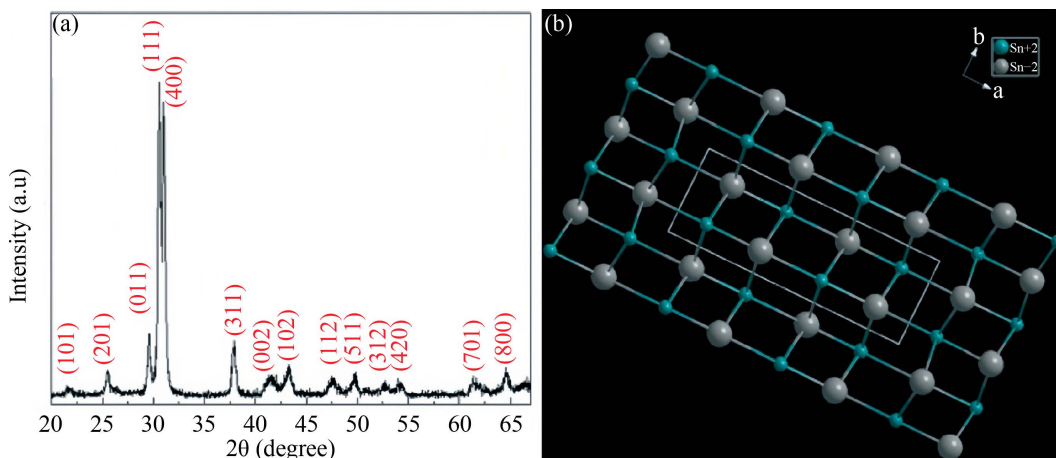


Figure 8. (a) XRD patterns of SnSe nanowires; (b) Crystal structure of SnSe [34]

图 8. (a) SnSe 纳米线的 XRD 图谱; (b) SnSe 的晶体结构[34]

5. 展望

本文综述了 SnSe 薄膜的热电性能以及近几年来国内外研究人员对其研究进展, 介绍了 SnSe 薄膜的典型制备技术, SnSe 薄膜在光伏、可充电电池、柔性器件等领域的应用。由于薄膜的制造工艺复杂, 在制备过程中不可避免的会引入空洞、位错等结构缺陷, 所以在薄膜热电材料和器件中难以实现优异的热电性能。尽管 SnSe 薄膜具有高性能和实用性的发展前景, 但是对于日益苛刻且复杂的工作环境对薄膜材料的综合性能提出了更高的要求。目前, 研究人员通过寻找各种制备方法来提升 SnSe 薄膜的高质量及高性能。然而衬底的选取及衬底温度对于 SnSe 薄膜的热电性能也有很大的影响, 热电材料的研究人员们可以从此方面改善 SnSe 薄膜质量。从而使 SnSe 薄膜向着多元化方向应用发展。

基金项目

项目资助信息: 海南省自然科学基金高层次人才项目(622RC671), 海南省自然科学基金项目(120MS031), 海南省院士创新平台专项(YSPTZX202034, YSPTZX202127), 海南省重点研发项目(ZDYF2020217, ZDYF2020020, ZDYF2020036), 国家自然科学基金项目(62174046, 62064004, 61964007, 61864002)。

参考文献

- [1] Zhao, L.-D., Lo, S.-H., Zhang, Y., *et al.* (2014) Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals. *Nature*, **508**, 373-377. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
- [2] Suen, C.H., Shi, D., Su, Y., *et al.* (2017) Enhanced Thermoelectric Properties of SnSe Thin Films Grown by Pulsed Laser Glancing-Angle Deposition. *Journal of Materiomics*, **3**, 293-298. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2017.05.001>
- [3] Wang, W.-T., Zheng, Z.-H., Li, F., *et al.* (2018) Synthesis Process and Thermoelectric Properties of N-Type Tin Selenide Thin Films. *Journal of Alloys and Compounds*, **763**, 960-965. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.021>
- [4] Song, L., Zhang, J. and Iversen, B.B. (2019) Enhanced Thermoelectric Properties of SnSe Thin Films Grown by Single-Target Magnetron Sputtering. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 17981-17986. <https://doi.org/10.1039/C9TA03252E>
- [5] 崔树松, 沈鸿烈, 李树兵, 等. SnSe 薄膜的两步法制备与光电性能研究[J]. 半导体光电, 2020, 41(3): 374-378.
- [6] Hao, L., Du, Y., Wang, Z., *et al.* (2020) Wafer-Size Growth of 2D Layered SnSe Films for UV-Visible-NIR Photodetector Arrays with High Responsivity. *Nanoscale*, **12**, 7358-7365. <https://doi.org/10.1039/D0NR00319K>
- [7] 崔岩, 乔吉祥, 赵洋, 等. 磁控溅射沉积制备 SnSe 薄膜及其热电性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(4): 4012-4017.
- [8] Urmila, K.S., Namitha, T.A., Rajani, J., Philip, R.R. and Pradeep, B. (2016) Optoelectronic Properties and Seebeck Coefficient in SnSe Thin Films. *Journal of Semiconductors*, **37**, Article ID: 093002. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/37/9/093002>
- [9] Jeong, G., Kim, J., Gunawan, O., *et al.* (2017) Preparation of Single-Phase SnSe Thin-Films and Modification of Electrical Properties via Stoichiometry Control for Photovoltaic Application. *Journal of Alloys and Compounds*, **722**, 474-481. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.094>
- [10] Burton, M. R., Liu, T., McGettrick, J., *et al.* (2018) Thin Film Tin Selenide (SnSe) Thermoelectric Generators Exhibiting Ultralow Thermal Conductivity. *Advanced Materials*, **30**, Article ID: 1801357. <https://doi.org/10.1002/adma.201801357>
- [11] Nguyen, T.H., Kang R., Pham A T., *et al.* (2020) Se/Sn Flux Ratio Effects on Epitaxial SnSe Thin Films; Crystallinity & Domain Rotation. *Journal of Alloys and Compounds*, **840**, Article ID: 155680. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155680>
- [12] Horide, T., Nakamura, K., Hirayama, Y., *et al.* (2021) Thermoelectric Property of n-Type Bismuth-Doped SnSe Film: Influence of Characteristic Film Defect. *ACS Applied Energy Materials*, **4**, 9563-9571. <https://doi.org/10.1021/acsaem.1c01722>
- [13] Kumar, P.S.S., Sangeetha, R., Sivakumar, R. and Amalraj, L. (2021) Effects of Substrate Temperature on Structural and Optoelectronic Properties of SnSe Thin Films by Nebulized Spray Deposition for Solar Cell Applications. *Materials Today: Proceedings*, **37**, 2763-2769. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.642>
- [14] Mandal, P., Ghorui, U.K., Mondal, A. and Banerjee, D. (2022) Photoelectrochemical Performance of Tin Selenide

- (SnSe) Thin Films Prepared by Two Different Techniques. *Electronic Materials Letters*, **18**, 381-390. <https://doi.org/10.1007/s13391-022-00349-5>
- [15] 杨立红, 张健, 傅建钦, 崔健. 新一代连续带钢真空镀膜技术的发展现状与展望[J]. 钢铁, 2007, 42(4): 1-4.
- [16] 马进, 贾晓明, 沈杰. 钢板锌镁镀层制备及退火工艺对锌镁合金化的影响[J]. 真空科学与技术学报, 2012, 32(4): 332-336.
- [17] 邓钟炆, 贾强, 冯斌, 刘磊. 脉冲激光沉积高性能薄膜制备及其应用研究进展[J]. 中国激光, 2021, 48(8): 102-119.
- [18] 敖育红, 胡少六, 龙华, 等. 脉冲激光沉积薄膜技术研究新进展[J]. 激光技术, 2003, 27(5): 453-456, 459.
- [19] Fourmont, P., Gerlein, L.F., Fortier, F.-X., Cloutier, S.G. and Nechache, R. (2018) Highly Efficient Thermoelectric Microgenerators Using Nearly Room Temperature Pulsed Laser Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 10194-10201. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18852>
- [20] Inoue, T., Hiramatsu, H., Hosono, H. and Kamiya, T. (2015) Heteroepitaxial Growth of SnSe Films by Pulsed Laser Deposition Using Se-Rich Targets. *Journal of Applied Physics*, **118**, Article ID: 205302. <https://doi.org/10.1063/1.4936202>
- [21] Franzman, M.A., Schlenker, C.W., Thompson, M.E. and Brutchey, R.L. (2010) Solution-Phase Synthesis of SnSe Nanocrystals for Use in Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 4060-4061. <https://doi.org/10.1021/ja100249m>
- [22] Abd El-Rahman, K.F., Darwish, A.A.A. and El-Shazly, E.A.A. (2014) Electrical and Photovoltaic Properties of SnSe/Si Heterojunction. *Materials Science in Semiconductor Processing*, **25**, 123-129. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.10.003>
- [23] Barrios-Salgado, E., Rodríguez-Guadarrama, L.A., Ramón García, M.L., Martínez, L.G., Nair, M.T.S. and Nair, P.K. (2017) Thin Film Solar Cells of Cubic Structured SnS-SnSe. *Physica Status Solidi (A)*, **214**, Article ID: 1700036. <https://doi.org/10.1002/pssa.201700036>
- [24] Jamali-Sheini, F., Cheraghizade, M. and Yousefi, R. (2018) Electrochemically Synthesis and Optoelectronic Properties of Pb- and Zn-Doped Nanostructured SnSe Films. *Applied Surface Science*, **443**, 345-353. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.011>
- [25] Jalalian-Larki, B., Jamali-Sheini, F. and Yousefi, R. (2020) Electrodeposition of In-Doped SnSe Nanoparticles Films: Correlation of Physical Characteristics with Solar Cell Performance. *Solid State Sciences*, **108**, Article ID: 106388. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106388>
- [26] Ling, L., Zhang, Q., Zhu, L., Wang, C.-F. and Chen, S. (2015) Interfacial Synthesis of SnSe Quantum Dots for Sensitized Solar Cells. *RSC Advances*, **5**, 2155-2158. <https://doi.org/10.1039/C4RA10392K>
- [27] 闫金定. 锂离子电池发展现状及其前景分析[J]. 航空学报, 2014, 35(10): 2767-2775.
- [28] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [29] 王鹏博, 郑俊超. 锂离子电池的发展现状及展望[J]. 自然杂志, 2017, 39(4): 283-289.
- [30] Xue, M.-Z., Yao, J., Cheng, S.-C. and Fu, Z.-W. (2005) Lithium Electrochemistry of a Novel SnSe Thin-Film Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, Article No. A270. <https://doi.org/10.1149/1.2139871>
- [31] Lin, Z., Hollar, C., Kang, J.S., et al. (2017) A Solution Processable High-Performance Thermoelectric Copper Selenide Thin Film. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1606662. <https://doi.org/10.1002/adma.201606662>
- [32] 冉宇通, 陈文铎, 朱宏伟. SnSe 的制备方法、热电性能及潜在应用[J]. 中国激光, 2021, 48(2): 237-259.
- [33] Heo, S.H., Jo, S., Kim, H.S., et al. (2019) Composition Change-Driven Texturing and Doping in Solution-Processed SnSe Thermoelectric Thin Films. *Nature Communications*, **10**, Article No. 864. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08883-x>
- [34] Butt, F.K., Mirza, M., Cao, C., et al. (2014) Synthesis of Mid-Infrared SnSe Nanowires and Their Optoelectronic Properties. *CrystEngComm*, **16**, 3470-3473. <https://doi.org/10.1039/c4ce00267a>