

Cl掺杂SnSe单晶制备和热电性能研究

李康银, 斯剑霄*, 方文强, 申彤

浙江师范大学, 物理与电子信息工程学院, 浙江 金华
Email: likyin@zjnu.edu.cn, *sjx@zjnu.cn

收稿日期: 2020年10月28日; 录用日期: 2020年11月11日; 发布日期: 2020年11月18日

摘要

采用布里奇曼法(Bridgman)制备了Cl掺杂的n型SnSe单晶热电材料, 研究了Cl的掺杂量对 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)样品的热电性能的影响。结果表明, Cl的掺入可以实现SnSe单晶从p型到n型的转变。当 $x = 0.03$ 时, $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 样品的电子浓度提高到 $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 样品表现出高的电导率和迁移率。在323 K温度下功率因子(PF)达到 $17.8 \text{ uWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。在323 K - 773 K温度范围内的平均ZT值达到0.72, 为不掺杂SnSe单晶样品的3.8倍, 表明Cl掺杂可以有效改善低温段n型SnSe单晶的热电性能。

关键词

SnSe单晶, 布里奇曼法, Cl掺杂, 热电性能

Growth and Thermoelectric Properties of Cl Doped SnSe Single Crystal

Kangyin Li, Jianxiao Si*, Wenqiang Fang, Tong Shen

College of Physics and Electronic Information Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang
Email: likyin@zjnu.edu.cn, *sjx@zjnu.cn

Received: Oct. 28th, 2020; accepted: Nov. 11th, 2020; published: Nov. 18th, 2020

Abstract

Single crystals of Cl doped n-type SnSe were grown by Bridgman method and the effect of Cl doing on thermoelectric properties of SnSe single crystal samples was investigated. The results showed that the transition of p type to n type in SnSe single crystal was observed with the increase Cl content. The electron concentration was raised to $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ in $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ sample, which

*通讯作者。

processed high electric conductivity and mobility. The sample with $x = 0.03$ obtained a high power factor of $17.8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ at 323 K. In the temperature range of 323 K to 773 K, the average ZT of 0.72 was reached that is approximately 3.8 times higher than that of undoped SnSe sample. The results indicated that Cl doping could effectively enhance thermoelectric performance of SnSe single crystal at low temperatures.

Keywords

SnSe Single Crystal, Bridgman Method, Cl Doped, Thermoelectric Properties

Copyright © 2020 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

热电材料可以实现电能和热能之间的相互转换,在温差发电和半导体制冷领域有着广泛应用前景,被认为是十分重要的清洁能源材料[1]。热电材料的转换效率由无量纲 ZT 值决定,其表达式为: $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$,其中 S 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度。从 ZT 表达式可以看出,要提高材料的热电性能需要提高 Seebeck 系数和电导率,使得材料具有高的功率因子 ($PF = S^2 \sigma$);同时要降低材料的总热导率。但是由于这些参数之间存在相互耦合关系,使得通过单一参量的提高或者降低来提高热电优值 ZT 变得十分困难。目前,改善热电性能的主要途径有从电学方面通过载流子浓度优化[2]、能带汇聚[3]、能量过滤效应[4]等能带工程方法来优化热电性能;另一方面,在材料中通过引入缺陷、位错、晶界等微纳结构,从多尺度范围增强声子散射降低晶格热导率是热电性能优化的重要途径[5] [6] [7]。此外,寻找本征低热导率材料也是提高热电性能的重要研究内容之一[8]。

SnSe 材料是一种具有层状结构的热电材料,其强烈的晶格非谐性使其具有较低的本征热导率。2014 年,赵立东等人报道了单晶 SnSe 在 923 K 时沿 b 轴方向最大 ZT 值达到 2.6,成为当时 ZT 值最高的热电材料[9]。此后,人们基于元素掺杂的方法来调节 SnSe 载流子浓度和降低晶格热导率,实现 SnSe 热电性能的进一步提高[2]。Zhao 等人通过在 Sn 位置上掺杂元素 Na,实现了 P 型 SnSe 单晶材料 ZT 值在全温区的提高[10]。Peng 等人通过 S 元素固溶和 Na 掺杂在 P 型 $\text{Sn}_{0.97}\text{Na}_{0.03}\text{Se}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ 单晶样品中实现 300~773 K 温度范围平均 ZT 的提高[11]。这些 P 型 SnSe 材料热电性能的提高得益于 SnSe 能带结构中存在多个能带差异小的价带,使得人们可以通过掺杂调节费米能级位置实现多重价带电子参与运输,从而提升不同温度范围的热电性能。人们对 SnSe 导带结构的理论计算表明 n 型 SnSe 材料同样具有优异的热电性能,其理论预测 ZT 值可以达到 3.1 [12]。实验上,Anh 等人首先通过 Bi 元素掺杂实现了 SnSe 单晶的 n 型掺杂,测量得到的 ZT 值达到 2.2 [13]。2018 年,Zhao 等人通过 Br 掺杂在 SnSe 单晶中实现了电子沿 a 轴的传输,其特殊的“二维声子/三维电荷”传输性质使得层间 ZT 值达到 2.8 [14]。目前,能有效调节 n 型 SnSe 单晶热电性能的掺杂元素十分有限,对 n 型 SnSe 单晶电声子运输和热电性能优化方法了解还很不充分,需要人们探寻更多的掺杂元素和途径来进一步调控 n 型 SnSe 单晶的热电性能。研究表明,卤族元素的异价阴离子位掺杂,如 Zhao 等人的 Br 掺杂和 In Chung 等人的 Cl 掺杂对于实现 SnSe 的 n 型导电行为和提提高载流子浓度是有效的[14] [15],但 Cl 元素如何影响单晶 SnSe 沿面内方向的热电运输性质仍不确定,因此通过 Cl 元素掺杂来进一步研究 n 型 SnSe 单晶的热电性能具有重要意义。

本文通过布里奇曼法成功合成了 Cl 掺杂的 n 型 SnSe 单晶, 通过不同 Cl 的掺杂含量的调控来优化 SnSe 的热电性能, 发现 $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 样品在室温附近沿面内方向具有较高的功率因子, 达到 $17.8 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。其在 300~773 K 温度范围内的平均 ZT 值达到为 0.72, 表明 Cl 掺杂单晶 n 型 SnSe 有效提高了低温段的热电性能。

2. 实验过程

$\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 单晶样品均通过布里奇曼法生长。以高纯度 Sn 粉末(99.99%)、Se 粉末(99.99%)和 SnCl_2 粉末(99.99%)按照化学计量比称量总重 10 g 原料, 混合后装入内直径为 12 mm 石英坩埚中, 将石英坩埚抽至 5×10^{-3} Pa 后, 用氢氧火焰将石英管密封。为防止石英管破裂晶体被氧化, 在石英管外再套一层内直径为 20 mm 石英管, 同样使其气压抽至 5×10^{-3} Pa 后密封。随后将石英管升温至 1223 K 并在此温度下保温 10 h, 再以 2 K/min 降温速度降到 873 K 保温 4 h, 最后在 5 K/min 冷却到室温得到 SnSe 多晶。将 SnSe 多晶块体研磨成粉末以同样的方法用两层石英管密封后竖直放入布里奇曼单晶生长炉中, 首先在 10 h 内将温度从室温缓慢升到 1223 K, 并在该温度下保持 2 h, 随后石英管以 1 mm/h 速度下降, 且设置炉内上温区比下温区高 50K。生长 100 h 结束以后, 以 1 K/h 从 1223 K 降温至 873 K, 再用 10 h 降到室温, 得到尺寸为 $\text{Ø}12 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ 的 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 晶体。将得到的 SnSe 晶体沿解理面方向切割, 并打磨成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的块体用于电性能测试和尺寸为 $\text{Ø}10 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ 的圆片用于热学性能测试, 如图 1 所示。

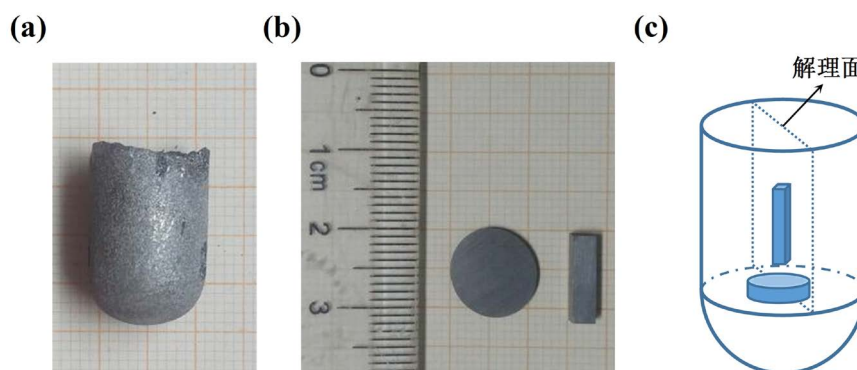


Figure 1. (a) SnSe single crystal grown by Bridgman method; (b) Samples for thermoelectric properties measurement; (c) Schematic diagram shows how the sample is cut for in-plane measurements

图 1. (a) 采用布里奇曼法生长的 SnSe 单晶体; (b) 热电性能测试的样品; (c) 图显示了如何沿面内方向切割

采用 X 射线衍射仪(XRD, Cu $K\alpha 1$, Rigaku MiniFlex/600)分析粉末和块体的物相结构; 使用场发射电子扫描显微镜(FESEM, Hitachi, S-4800)分析样品的形貌特征和元素分布; 采用热电测试装置(Cryoall, CTA-3)在氦气气氛下测试 323~773 K 温度范围内的 Seebeck 系数和电导率(σ); 用 HMS-3000 霍尔测试系统测样品载流子浓度(n)及其迁移率(μ); 用激光导热分析仪(LINSEIS LFA-500)测量样品热扩散系数(D); 样品密度(ρ)用阿基米德排水法测得; 热容引用文献中的测量值[9]; 用金刚石切割机(STX-202A)将样品切割成统一尺寸。

3. 结果与讨论

图 2(a)是 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)样品的粉末 XRD 图谱, 由图可见, 各衍射峰与标准 SnSe 的 Pnma 结构相(PDF#48-1224)一致, 且随着 Cl 含量的增多未见杂相产生, 可见生长的晶体纯度较高且结晶质量较好。图 2(b)为 SnSe 晶体沿解理面加工得到的晶片 XRD 图, 图中可观察到(200)、(400)、

(600)、(800)衍射峰,表明晶体解理加工面垂直于 a 轴方向,证实了生长的 SnSe 晶体较好的单晶取向。图 2(b)中插图为 SnSe 块状晶体的断口 SEM 形貌图,从 SEM 图中明显可见 SnSe 晶体的层状结构,晶体表面形貌无明显空洞和裂纹,晶体致密度高,晶体质量好。

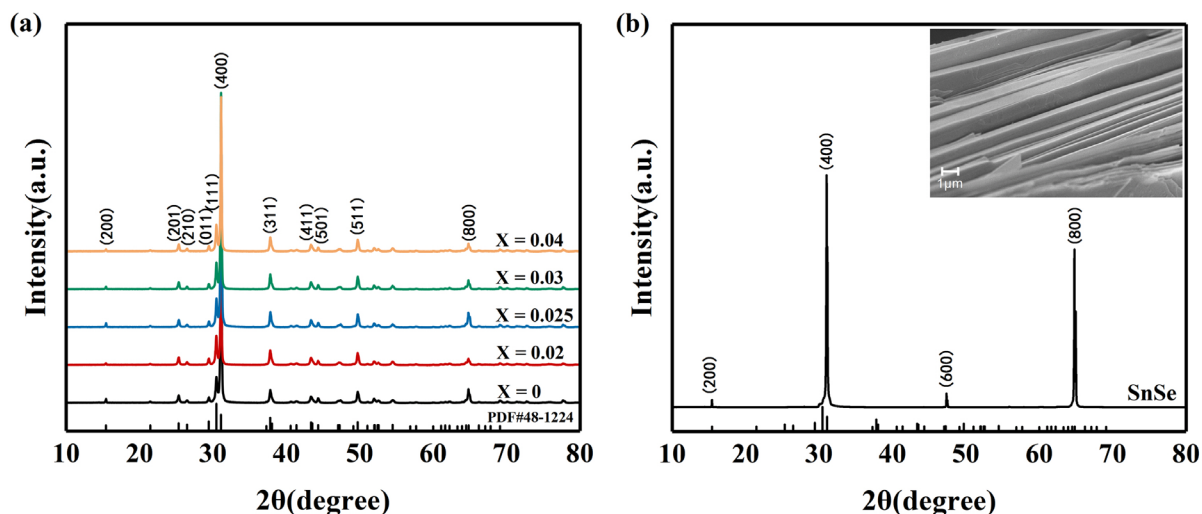


Figure 2. XRD patterns of (a) SnSe_{1-x}Cl_x ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) powder; (b) SnSe on the cleavage surface. The inset shows SEM image of the morphology of surface

图 2. (a) SnSe_{1-x}Cl_x ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)粉末的 XRD 图谱; (b) SnSe 沿解理面的 XRD 图谱。插图为 SnSe 的 SEM 图像

为了进一步明确各元素在晶体中的分布情况及含量,对 SnSe_{0.97}Cl_{0.03} 样品进行区域 X 射线能量色散分析(EDS),如图 3 所示,晶体中 Sn, Se 和 Cl 三种元素在微尺度下均匀分布,表明 Cl 成功均匀掺入到 SnSe 晶体中。

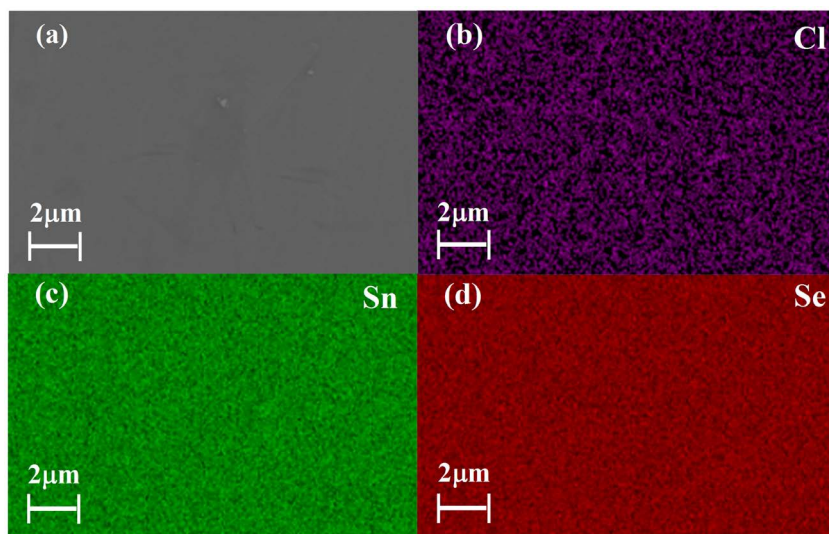


Figure 3. (a) SEM images of polished surface of SnSe_{0.97}Cl_{0.03}; (b-d) distribution of Cl, Sn and Se elements in SnSe_{0.97}Cl_{0.03} crystal

图 3. SnSe_{0.97}Cl_{0.03} 样品的(a) 表面抛光形貌及其 (b) Cl; (c) Sn; (d) Se 的元素分布图

图 4 为 SnSe_{1-x}Cl_x ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)单晶样品电学性能随温度的变化关系,所有数据均为

沿单晶体面内方向测量。图 4(a)为 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 单晶样品的电导率 (σ) 随温度变化曲线图。在 Cl 掺杂量较低 $x \leq 0.025$ 时, 电导率随温度升高而升高, 表现为半导体特性。当掺杂量进一步增大, 样品电导率随温度表现出典型的金属特性。室温下随着 Cl 掺杂含量的增加, 电导率先减小后增大。其中掺杂量 $x = 0.03$ 时, 在 323 K 温度下电导率为 336.9 S cm^{-1} 。这主要与不同 Cl 掺入使得样品中的载流子浓度发生变化有关。表 1 为室温下 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 样品的 Hall 测量结果。未掺杂样品 SnSe 中 Sn 空位容易形成, 表现为 p 型特性, 载流子浓度约为 $5.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 与文献报道数值接近[13] [16]。当 $x = 0.02$ 时, Cl 原子占据 Se 位, 提供电子, 使得空穴载流子浓度降低一个数量级, 室温电导率变小。随着 Cl 掺杂量进一步增加 $x = 0.025$, 载流子类型从 p 性转变为 n 型, 此时电子浓度为 $4.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 其电学特性与文献报道 Bi 掺杂低载流子浓度 n 型 SnSe 单晶输运性质一致[13]。当 Cl 元素掺杂量为 0.03 时, 电子浓度迅速增加, 达到 $5.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 其电学特性与载流子浓度 $1.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ Br 掺杂的单晶 n 型 SnSe 样品相近[14]。与 Br 元素掺杂相比, Cl 元素的掺杂效率较低, 且随着 Cl 含量的进一步增加($x = 0.04$), 从样品内部沿表面方向发生 SnCl_2 偏析, 使得样品的载流子浓度降低。Cl 与 Se 更大的离子半径差以及空位形成可能是影响掺杂效率的原因[17] [18]。

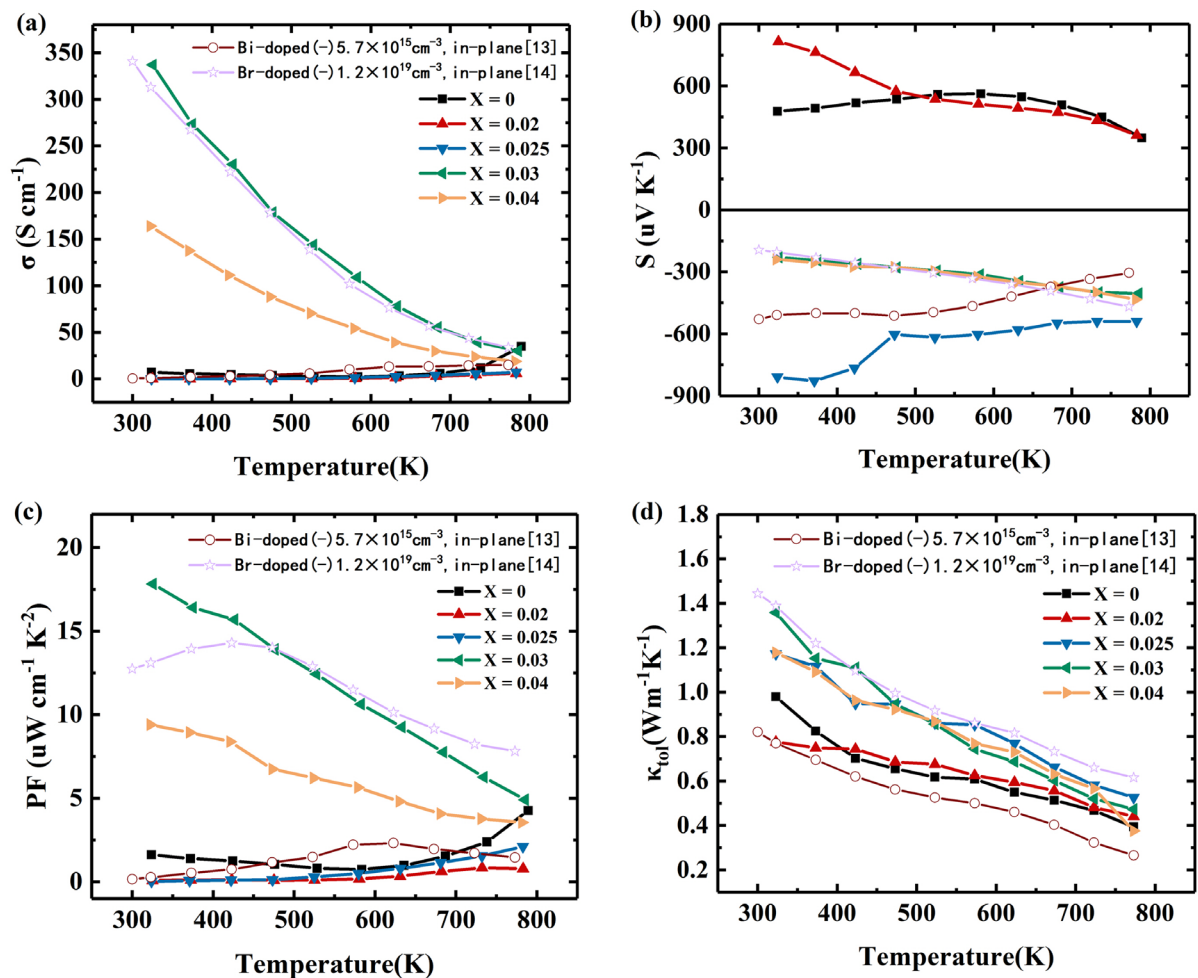


Figure 4. Temperature dependence of (a) electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor; (d) Total thermal conductivity for $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) samples

图 4. $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 样品的 (a) 电导率; (b) Seebeck 系数; (c) 功率因子; (d) 总热导率随温度变化关系

Table 1. Hall carrier concentrations, mobility and density of the $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ samples at room temperature
表 1. 样品 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ 在室温下的载流子浓度、迁移率和密度

样品	载流子浓度/ $(\times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$	迁移率/ $(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$	密度/ (gcm^{-3})
SnSe	+0.55	55.63	5.81
$\text{SnSe}_{0.98}\text{Cl}_{0.02}$	+0.01	7.12	6.02
$\text{SnSe}_{0.975}\text{Cl}_{0.025}$	-0.04	5.39	6.02
$\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$	-5.11	253.98	5.98
$\text{SnSe}_{0.96}\text{Cl}_{0.04}$	-0.69	167.88	6.03

图 4(b)显示 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)样品 Seebeck 系数(S)随温度变化曲线。在 SnSe 和 $\text{SnSe}_{0.98}\text{Cl}_{0.02}$ 样品中, Seebeck 系数为正值, 表现为 p 型特性, 当掺杂量 $x > 0.025$ 时 Seebeck 系数为负值, 变为 n 型半导体, 这与 Hall 系数的测量结果相一致。从图中可以看到, 在 $x = 0.025$ 样品中, Seebeck 系数随温度增加而减少, 在 323 K 下, $|S| = 809 \text{ uVK}^{-1}$; 在 773 K 时, $|S| = 540 \text{ uVK}^{-1}$ 。低的载流子浓度下, 温度引起的载流子激发使得电子浓度增加, Seebeck 系数降低, Bi 掺杂 SnSe 样品表现出相同的趋势[13][19]。如图所示, 在 $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 和 $\text{SnSe}_{0.96}\text{Cl}_{0.04}$ 样品中, Seebeck 系数随温度的升高而增大, 在测量温度范围内 Seebeck 系数在 $200\sim 400 \text{ uVK}^{-1}$ 范围。这与文献报道的 Br 掺杂样品接近[14]。在 n 型 SnSe 样品中载流子浓度变化对 S 系数的影响变化较小, 这一现象在 n 型 SnSe 不同样品都被观察到[20]。这可能与 SnSe 特殊的能带结构和各向异性的有效质量有关。

$\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)样品功率因子(PF)随温度变化关系如图 4(c)所示。室温下, $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 样品高的电导率和相对较大的 Seebeck 系数使其功率因子达到 $17.8 \text{ uWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 高温下, 电导率的降低, 使得功率因子下降, 在 773 K 约为 $5 \text{ uWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 。与 Br 掺杂样品相比, Cl 掺杂在室温附近有更高的功率因子而高温下降明显, 表明 Cl 掺杂有利于 n 型 SnSe 单晶低温段热电性能的改善。

图 4(d)为 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)样品沿面内方向热导率(κ)随温度变化图。在 323 K 温度下, SnSe 的热导率为 $0.98 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 随着温度的升高逐渐减小, 在 773 K 降低为 $0.39 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。随着 Cl 元素的增加 $x \geq 0.025$, $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ 热导率比 p 型 SnSe 大, 在 323 K 温度下, $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 样品热导率为 $1.36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 在 773 K 时, 热导率为 $0.47 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 。与文献中不同元素掺杂的 n 型 SnSe 单晶体的面内方向的总热导率相比, Cl 掺杂比 Bi 掺杂样品高, 但比 Br 元素掺杂低[13][14]。

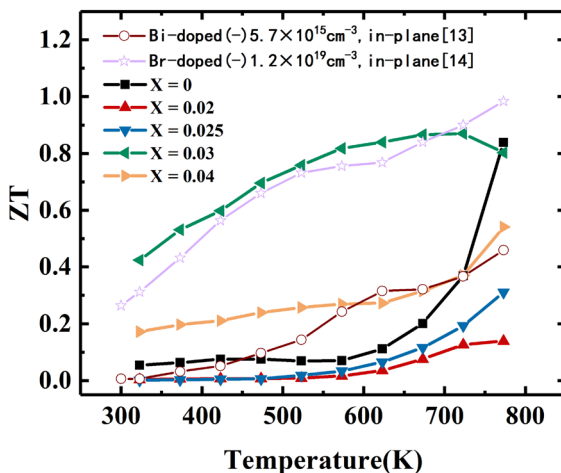


Figure 5. Temperature dependence of ZT for $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) samples
图 5. $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$)样品 ZT 值随温度变化的关系

图 5 是 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 系列样品的热电优值(ZT)随温度的变化关系。由图可见, Cl 掺杂量为 $x = 0.03$ 的样品沿面内方向的热电优值在中低温范围提高显著, 在 323 K 温度下, $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 单晶 ZT 为 0.42, 在 723 K 温度下, $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 单晶 ZT 取得最大值为 0.87。虽然 ZT 最大值比 Br 掺杂样品($ZT \approx 0.98$)小, 但样品在 323~773 K 温度范围内的面内(in-plane)平均 ZT 值达到 0.72, 比纯 SnSe 平均 ZT 值(0.19)高 3.8 倍。

4. 结论

采用布里奇曼法生长了 n 型 $\text{SnSe}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($x = 0, 0.02, 0.025, 0.03, 0.04$) 系列样品, 研究了 323~773 K 温度范围内的 Cl 不同掺杂量对 SnSe 单晶面内方向热电性能的影响。发现在 323 K 温度下 $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 样品沿面内方向的最大功率因子达到 $17.8 \text{ uWcm}^{-1}\text{K}^{-2}$, 这取决于样品在该掺杂浓度下高的电导率值。在 723 K 温度下, $\text{SnSe}_{0.97}\text{Cl}_{0.03}$ 样品最大 ZT 值为 0.87。323~773 K 温度范围内的平均 ZT 值达到 0.72。表明 Cl 掺杂单晶 n 型 SnSe 有效提高了低温段的热电性能。

基金项目

浙江省自然科学基金项目 LY19E020009。

参考文献

- [1] Bell, L.E. (2008) Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems. *Science*, **321**, 1457-1461. <https://doi.org/10.1126/science.1158899>
- [2] Zhao, L.D., Tan, G., Hao, S., He, J., Pei, Y., Chi, H., Uher, C., *et al.* (2016) Ultrahigh Power Factor and Thermoelectric Performance in Hole-Doped Single-Crystal SnSe. *Science*, **351**, 141-144. <https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
- [3] Pei, Y., Shi, X., LaLonde, A., Wang, H., Chen, L. and Snyder, G.J. (2011) Convergence of Electronic Bands for High Performance Bulk Thermoelectrics. *Nature*, **473**, 66-69. <https://doi.org/10.1038/nature09996>
- [4] Martin, J., Wang, L., Chen, L. and Nolas, G.S. (2009) Enhanced Seebeck Coefficient through Energy-Barrier Scattering in PbTe Nanocomposites. *Physical Review B*, **79**, Article ID: 115311. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115311>
- [5] Pei, Y., Zheng, L., Li, W., Lin, S., Chen, Z., Wang, Y., Ge, B., *et al.* (2016) Interstitial Point Defect Scattering Contributing to High Thermoelectric Performance in SnTe. *Advanced Electronic Materials*, **2**, Article ID: 1600019. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600019>
- [6] Kim, S.I., Lee, K.H., Mun, H.A., Kim, H.S., Hwang, S.W., Roh, J.W., Snyder, G.J., *et al.* (2015) Dense Dislocation Arrays Embedded in Grain Boundaries for High-Performance Bulk Thermoelectrics. *Science*, **348**, 109-114. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>
- [7] Xie, W., Tang, X., Yan, Y., Zhang, Q. and Tritt, T.M. (2009) Unique Nanostructures and Enhanced Thermoelectric Performance of Melt-Spun BiSbTe Alloys. *Applied Physics Letters*, **94**, Article ID: 102111. <https://doi.org/10.1063/1.3097026>
- [8] Tan, G., Zhao, L.D. and Kanatzidis, M.G. (2016) Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials. *Chemical Reviews*, **116**, 12123-12149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
- [9] Zhao, L.D., Lo, S.H., Zhang, Y., Sun, H., Tan, G., Uher, C., Kanatzidis, M.G., *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>
- [10] Peng, K., Lu, X., Zhan, H., Hui, S., Tang, X., Wang, G., Zhou, X., *et al.* (2016) Broad Temperature Plateau for High ZT 's in Heavily Doped p-Type SnSe Single Crystals. *Energy & Environmental Science*, **9**, 454-460. <https://doi.org/10.1039/C5EE03366G>
- [11] Peng, K., Zhang, B., Wu, H., Cao, X., Li, A., Yang, D., Zhou, X., *et al.* (2018) 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. *Materials Today*, **21**, 501-507. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.11.005>
- [12] Yang, J., Zhang, G., Yang, G., Wang, C. and Wang, Y.X. (2015) Outstanding Thermoelectric Performances for Both p-and n-Type SnSe from First-Principles Study. *Journal of Alloys and Compounds*, **644**, 615-620. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.04.175>

-
- [13] Duong, A.T., Duvjir, G., Kwon, S., Song, J.Y., Lee, J.K., Lee, J.E., Cho, S., *et al.* (2016) Achieving $ZT = 2.2$ with Bi-Doped n-Type SnSe Single Crystals. *Nature Communications*, **7**, Article No. 13713. <https://doi.org/10.1038/ncomms13713>
- [14] Chang, C., Wu, M., He, D., Pei, Y., Wu, C. F., Wu, X., Huang, L., *et al.* (2018) 3D Charge and 2D Phonon Transports Leading to High Out-of-Plane ZT in n-Type SnSe Crystals. *Science*, **360**, 778-783. <https://doi.org/10.1126/science.aag1479>
- [15] Cha, J., Zhou, C., Lee, Y.K., Cho, S.P. and Chung, I. (2019) High Thermoelectric Performance in n-Type Polycrystalline SnSe via Dual Incorporation of Cl and PbSe and Dense Nanostructures. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **11**, 21645-21654. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b08108>
- [16] Jin, M., Chen, Z., Tan, X., Shao, H., Liu, G., Hu, H., Jiang, H., *et al.* (2018) Charge Transport in Thermoelectric SnSe Single Crystals. *ACS Energy Letters*, **3**, 689-694. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.7b01259>
- [17] Shu, Y., Su, X., Xie, H., Zheng, G., Liu, W., Yan, Y., Tang, X., *et al.* (2018) Modification of Bulk Heterojunction and Cl Doping for High-Performance Thermoelectric SnSe₂/SnSe Nanocomposites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **10**, 15793-15802. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00524>
- [18] Ge, Z.H., Qiu, Y., Chen, Y.X., Chong, X., Feng, J., Liu, Z.K. and He, J. (2019) Multipoint Defect Synergy Realizing the Excellent Thermoelectric Performance of n-Type Polycrystalline SnSe via Re Doping. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1902893. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902893>
- [19] Shi, X.L., Zheng, K., Liu, W.D., Wang, Y., Yang, Y.Z., Chen, Z.G. and Zou, J. (2018) Realizing High Thermoelectric Performance in n-Type Highly Distorted Sb-Doped SnSe Microplates via Tuning High Electron Concentration and Inducing Intensive Crystal Defects. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1800775. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800775>
- [20] Chang, C., Wang, D., He, D., He, W., Zhu, F., Wang, G., Zhao, L.D., *et al.* (2019) Realizing High-Ranged Out-of-Plane ZT s in N-Type SnSe Crystals through Promoting Continuous Phase Transition. *Advanced Energy Materials*, **9**, Article ID: 1901334. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901334>