文章编号：1003－1251(2024)06－0061－06

SnSe 掺杂 SnS 薄膜的制备及热电性能研究

赵 康，张权辉，陈上峰，李美玲，田 辉，孙乃坤

（沈阳理工大学 理学院，沈阳 110159）

摘 要：硫族化合物 SnS 在光学及热电领域具有巨大的应用前景。为提高 SnS 的热电性能，采用化学气相沉积法在柔性云母基底上制备 SnSe 掺杂（原子分数分别为 5%、10%、20%）的 SnS 基薄膜，使用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪和塞贝克系数测试系统研究掺杂浓度对薄膜的形貌和组成、晶体结构、光学和热电性能的影响。测试结果表明：所有样品均为正交相，随着掺杂量的增加，更多的 Se 原子取代晶格中的 S 原子，导致晶格常数增大；Se 原子对 S 原子的替代导致 A_g 振动模式发生红移；室温下，10% SnSe 掺杂的 SnS 薄膜功率因子相对最大，为 0.018 mW/(m·K^2)，相比 SnS 本体提高了 5 倍。

关 键 词：SnS；化学气相沉积；热电性能；功率因子

中图分类号：O484.4 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1003－1251.2024.06.010

Preparation and Thermoelectric Properties of SnSe-doped SnS Film

ZHAO Kang，ZHANG Quanhui，CHEN Shangfeng，LI Meiling，TIAN Hui，SUN Naikun

（Shenyang Ligong University，Shenyang 110159，China）

Abstract：The chalcogenide compound SnS has significant potential in optical and thermoelectric applications. In order to improve the thermoelectric properties of SnS，SnS-based thin film doped with SnSe（the atomic fractions are 5%，10% and 20%，respectively）was prepared on flexible mica substrates using chemical vapor deposition. The influence of doping concentration on the morphology and composition，crystal structure，optical，and thermoelectric properties of the film was systematically studied using scanning electron microscopy，X-ray diffraction，Raman spectroscopy，and a Seebeck coefficient measurement system. The test results revealed that all samples possess an orthorhombic phase. With increased doping，more Se atoms replaced S atoms in the lattice，resulting in an enlargement of the lattice constants. The substitution of Se atoms for S atoms caused a redshift in the A_g vibrational mode. At room temperature，the SnS thin film with 10% SnSe doping exhibited the highest power factor of 0.018 mW/(m·K^2)，which is a fivefold increase compared to the bulk material.

Key words：SnS；chemical vapor deposition；thermoelectric properties；power factor

随着能源短缺问题日益严重，以硫化亚锡（SnS）为代表的硫族化合物热电材料成为人们研究的热点[1]。SnS 无毒、构成元素储量丰富、制备成本低廉，其光学带隙在 1.1～1.7 eV 范围内变化[2]，较接近太阳光谱，可作为薄膜太阳能电池的吸收层，目前对 SnS 的研究主要集中于光伏领

收稿日期：2023－12－12

基金项目：国家自然科学基金项目（52171187）

作者简介：赵康（1998—），男，硕士研究生；孙乃坤（1970—），通信作者，男，教授。

域[3]。近年来,因优异的电子和声子传输特性,SnS 在光电领域得到了广泛的关注[4],但该体系的热电性能参数如优值系数和功率因子较低[5],制约了其在热电领域的应用。

提高热电性能的方法主要有结构纳米化、掺杂及纳米化和掺杂相结合三种方式[6]。随着纳米技术的发展,纳米薄膜的制备已经成为主要研究方向之一。制备 SnS 薄膜的方法有多种,包括热蒸发[7]、化学浴沉积[8]、化学气相沉积(CVD)[9]、脉冲激光沉积[10]、磁控溅射[11]等。相比于其他方法,CVD 法操作简单、制备的薄膜较均匀,在制备过程中通过对气流、压力、温度和时间的调节可以精确控制薄膜的厚度和结晶度。

本征 SnS 载流子浓度过低,热电性能较差,通过掺杂提高 SnS 热电性能是近年来的主要研究方向。Kafashan[12]采用电化学沉积技术制备了 In 掺杂的 SnS 薄膜,显著提高了薄膜的载流子浓度及光学性能,但也导致了晶体缺陷和晶格畸变的增加。Čermák 等[13]采用 Tl 掺杂制备 SnS 晶体,显著提高了 SnS 的空穴浓度,但空穴迁移率降低。硒化锡(SnSe)与 SnS 具有相似的晶体结构,直接带隙为 1.3 eV,相比于 SnS 具有更优异的热电性能,Zhao 等[14]研究发现,SnSe 单晶在 *b* 轴上的优值系数达到了 2.6。

本文以不同浓度(原子分数分别为 5%、10%、20%)SnSe 掺杂的 SnS 为母合金粉末,采用 CVD 法在柔性云母基底上制备 SnS 基薄膜。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、塞贝克系数测试仪等研究不同浓度的 SnSe 掺杂对 SnS 薄膜形貌、结构、热电性能等的影响。由于 SnSe 和 SnS 结构相似,晶格匹配度高,制备的 SnSe 掺杂 SnS 样品具有较高的结晶度,同时 SnSe 掺杂可大幅提高 SnS 的热电性能,此外,SnS 在柔性云母基底上的沉积可拓展其在柔性热电器件领域的潜在应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SnS、SnSe,纯度 99.99%,成都阿尔法金属材料有限公司;Mica 云母基片,规格 TO-3P,广州市兴东富电子有限公司。

1.2 实验设备

X 射线衍射仪,布鲁克 D8 DISCOVER 型;扫描电子显微镜,FEI Apreo 型;拉曼光谱仪,HORIBA LabRAM HR Evolution 型;塞贝克系数测试仪,耐驰 SBA458 型;V30 光电效应薄膜制备仪,沈阳欧特真空科技有限公司。

1.3 实验方法

首先将原子分数分别为 5%、10%、20% 的 SnSe 掺杂 SnS 颗粒(总计 60 mg)在研磨钵中混合研磨 15 min,然后通过细筛对充分研磨后的粉末进行筛选,放入蒸发皿中作为母合金粉末。将石英管放在光电效应薄膜制备仪中加热至 500 ℃预热 5 min,并对管内进行真空处理(此时未放入基片及待蒸发母合金粉末),待冷却后,将云母基片置于蒸发源左侧 16 cm 处,蒸发皿放到蒸发源上方。真空下 SnS 和 SnSe 的挥发温度相近,分别为 700 ℃和 650 ℃。薄膜制备过程如图 1 所示。首先对设备抽真空 15 min,使压力降至 1.0 Pa 以下;之后采用氩氢混合气体进行两次 5 min 洗气;然后通过机械泵将石英管内的压力抽至 100 Pa,温度调至 650 ℃,气流调至 30 sccm。升温和通入气流会导致压力改变,所以整个过程需要时刻观察压力表,调整抽真空机械泵阀门,使压力稳定在 100 Pa。温度达到 650 ℃后保持 10 min,然后打开炉盖自然冷却至室温,制得 SnSe 掺杂 SnS 柔性纳米结构薄膜。本实验中不涉及气体与原料组分之间的化学反应,但蒸发的原料通过氩氢混合气的气流携带至蒸发源下游的基片位置,形成薄膜,因此本实验方法属于广义上的 CVD 方法。

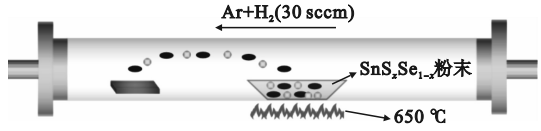


图 1 SnS 薄膜制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of SnS films

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

采用 SEM 对 SnSe 掺杂 SnS 薄膜的表面形貌进行分析,结果如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,掺杂前 SnS 薄膜表面致密且均匀分布着许多块状颗粒,颗粒长约 0.3 ~ 1 μm、宽约 0.4 μm、厚约 0.4 μm。由图 2(b) ~ 2(d)可以看出,掺杂后颗粒尺寸发生了明显改变,长度、宽度和间隙都有所增大,厚度减小。5% SnSe 掺杂时薄膜的平均颗粒长度提升至 1 ~ 3 μm,相比 SnS 本体提高了 3

倍,10% SnSe 掺杂时薄膜的平均颗粒长度达到 4 μm,20% SnSe 掺杂时薄膜的平均颗粒长度为 3 μm,10% SnSe 掺杂 SnS 薄膜的平均颗粒长度相对最大。掺杂浓度增大并未使颗粒长度一直保持增大趋势,但块体缺角或弯曲现象减少,规则性提高。

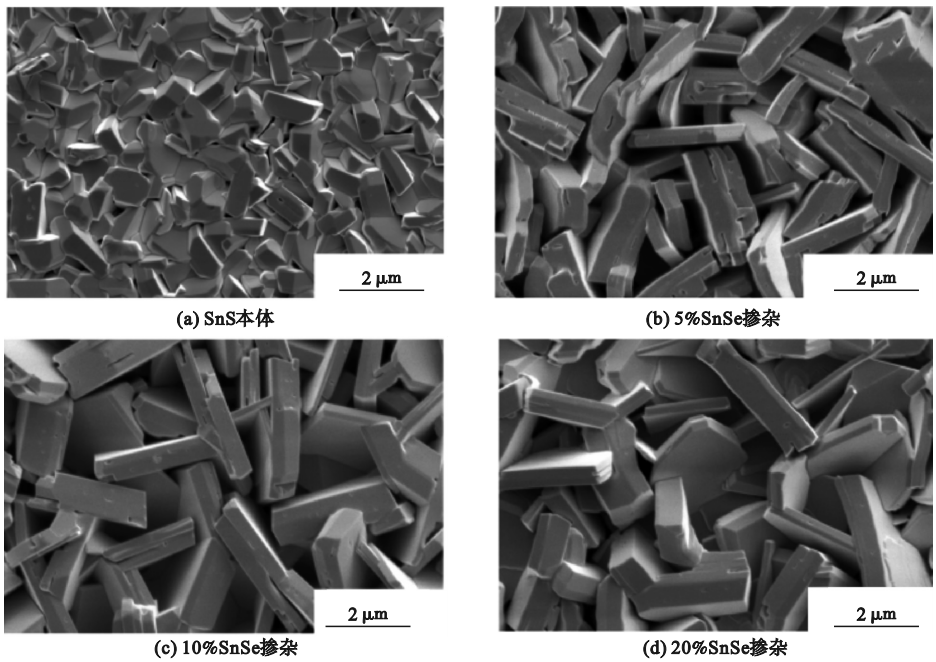


图 2　SnSe 掺杂 SnS 薄膜的表面形貌图

Fig. 2　Surface morphologies of SnSe doped SnS thin films

图 3 为 SnSe 掺杂 SnS 薄膜的能谱图,可见所有样品的能谱均相似,能谱中可观察到 Se 特征峰,证实掺杂成功。由测试得到的各元素含量(原子分数)可知,5%、10%、20% SnSe 掺杂的 SnS 薄膜中 Se 的实际掺杂量分别为 3.46%、6.30%、15.00%。随着掺杂量的增大,S 的含量逐渐减小,Se 的含量逐渐增大,进一步说明实验掺杂成功。

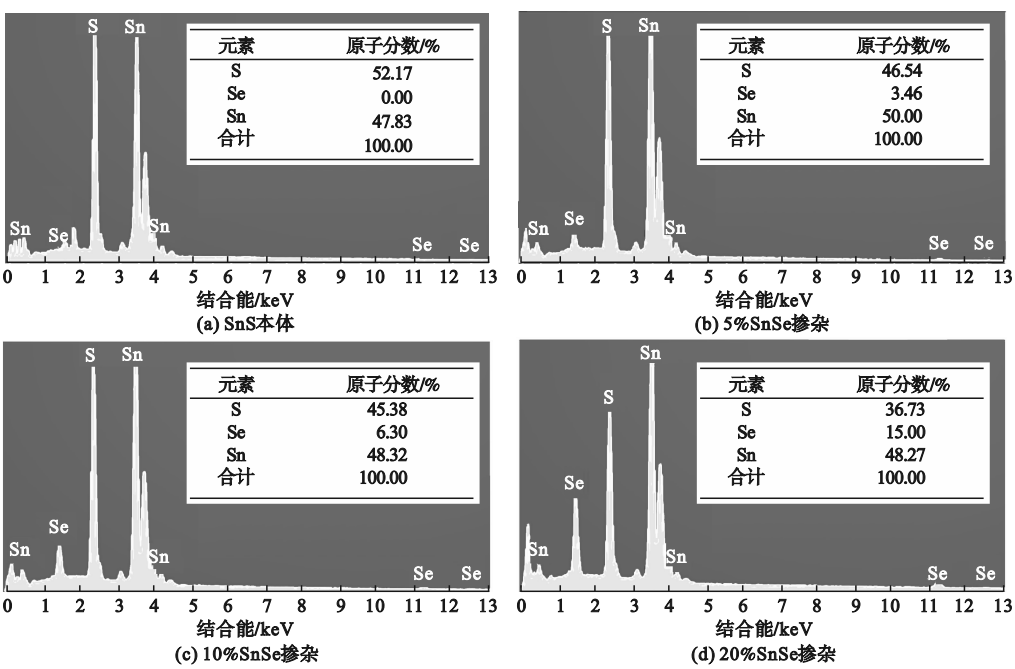


图 3　SnSe 掺杂 SnS 薄膜的能谱图

Fig. 3　Energy spectra of SnSe doped SnS thin films

2.2 XRD 分析

通过 XRD 对制备的 SnSe 掺杂 SnS 薄膜进行结构表征,结果如图 4 所示。由图 4 可知:各样品衍射峰具有较高的强度且比较尖锐,表明薄膜结晶度好;主相均为简单正交相,图谱中衍射峰和 SnS 标准卡片(PDF#39-0354)基本吻合,空间群为 *Pbnm*。掺杂后样品的 XRD 图谱中未见 SnSe 的衍射峰,所有衍射峰均属于正交结构的 SnS,表明 CVD 法制备的 SnSe 掺杂 SnS 薄膜为单相。图 5 为图 4 中主峰峰位放大图,可明显观察到,随着 SnSe 掺杂量增大,衍射峰向左偏移。这是由于 SnSe 的晶格常数大于 SnS 的晶格常数,Se 原子(原子半径 160 pm)替代 S 原子(原子半径 104 pm)进入晶格中,导致掺杂后样品的晶格常数增大,主峰向左偏移。对不同掺杂浓度样品的晶格常数进行计算,结果如表 1 所示。可见,晶胞体积随掺杂量的增加而增加,验证了 Se 原子成功替代 S 原子进入晶格中而导致晶格常数增大,该结果与能谱分析结果相对应。

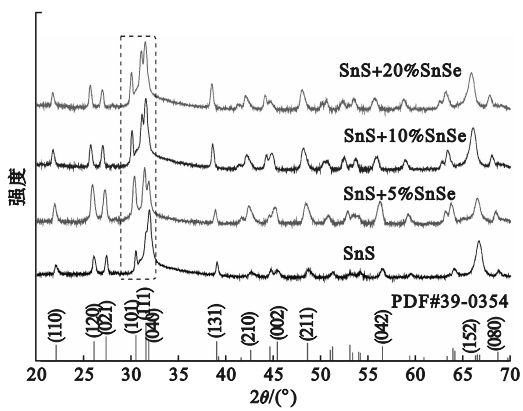


图 4 SnSe 掺杂 SnS 薄膜 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of SnSe doped SnS thin films

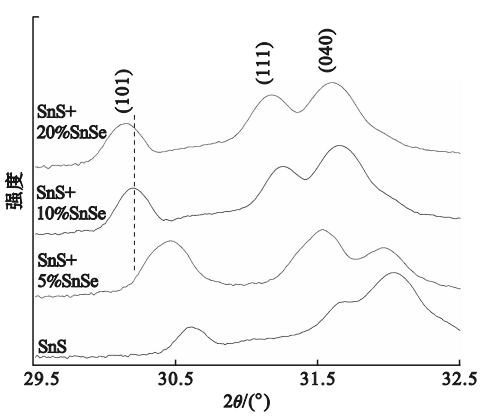


图 5 主峰峰位放大图

Fig. 5 Amplification of main peaks

表 1 SnSe 掺杂 SnS 薄膜的晶格常数与晶胞体积

Table 1 Lattice constants and unit cell volumes of SnSe doped SnS thin films

样品	*a*/Å	*b*/Å	*c*/Å	*V*/Å^3
SnS	4.330 5	11.197 2	3.984 6	193.03
SnS + 5% SnSe	4.405 5	11.274 2	4.037 8	200.55
SnS + 10% SnSe	4.420 2	11.281 5	4.047 1	201.81
SnS + 20% SnSe	4.432 7	11.286 4	4.072 3	203.73

2.3 拉曼光谱分析

将所有样品在常温下进行拉曼光谱测试,测试结果如图 6 所示。图中 SnS 本体在 59、83、95、107、161、183、220 cm^{-1} 处存在的特征峰与文献[15 – 16]的研究结果相吻合。这些特征峰可分为三种典型的声子振动模式,即 A_g(95、107、183、220 cm^{-1})、B_{2g}(83 cm^{-1})、B_{3g}(59、161 cm^{-1})[17],其中 95 cm^{-1} 处的峰位占主导地位,表明此处薄膜具有较好的结晶质量。拉曼光谱中出现了许多特征峰,可能由于纳米结构不同导致。掺杂后样品的 A_g 特征峰(95 cm^{-1})发生了红移,这是因为 Se 原子进入 SnS 晶格,导致晶胞体积增大,原子间距增加,振动频率降低,XRD 分析也证实了晶胞增大的结论。由于实验过程中会发生荧光效应,掺杂 SnSe 后的样品在 161、183、220 cm^{-1} 处振动模式为 B_{3g}、A_g、A_g 的三个峰消失不见。

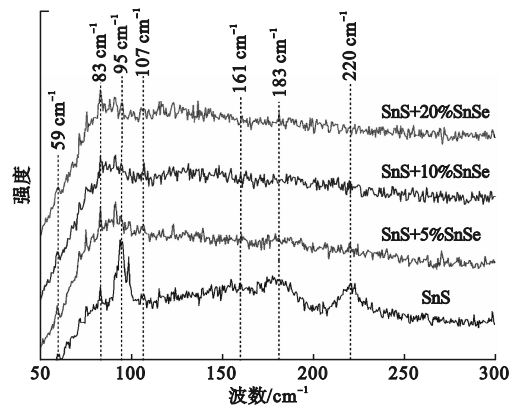


图 6 SnSe 掺杂 SnS 薄膜的拉曼图谱

Fig. 6 Raman spectra of SnSe doped SnS thin films

2.4 热电分析

图 7 为 SnSe 掺杂 SnS 柔性纳米结构薄膜的电导率、塞贝克系数和功率因子随温度的变化曲线图。由图 7(a)可知,掺杂 SnSe 可以提高薄膜的电导率,这是因为适当的 SnSe 掺杂可使载流子浓度和迁移率升高。掺杂浓度一定时,电导率随着温度的升高而上升,呈现出半导体导电特性。

温度相同时,随着 SnSe 掺杂浓度的提升,薄膜的电导率呈现出先升高后降低的趋势,10% SnSe 掺杂 SnS 薄膜的电导率相对最大,在室温下为 2 S/cm,相比本体(电导率为 0.4 S/cm)提高了 4 倍,在 200 ℃时为 7.1 S/cm,相比本体(电导率为 1.5 S/cm)提高了 3.7 倍,当掺杂浓度提高到 20% 时,电导率比 10% 掺杂时有所降低,这归因于颗粒尺寸的减小。

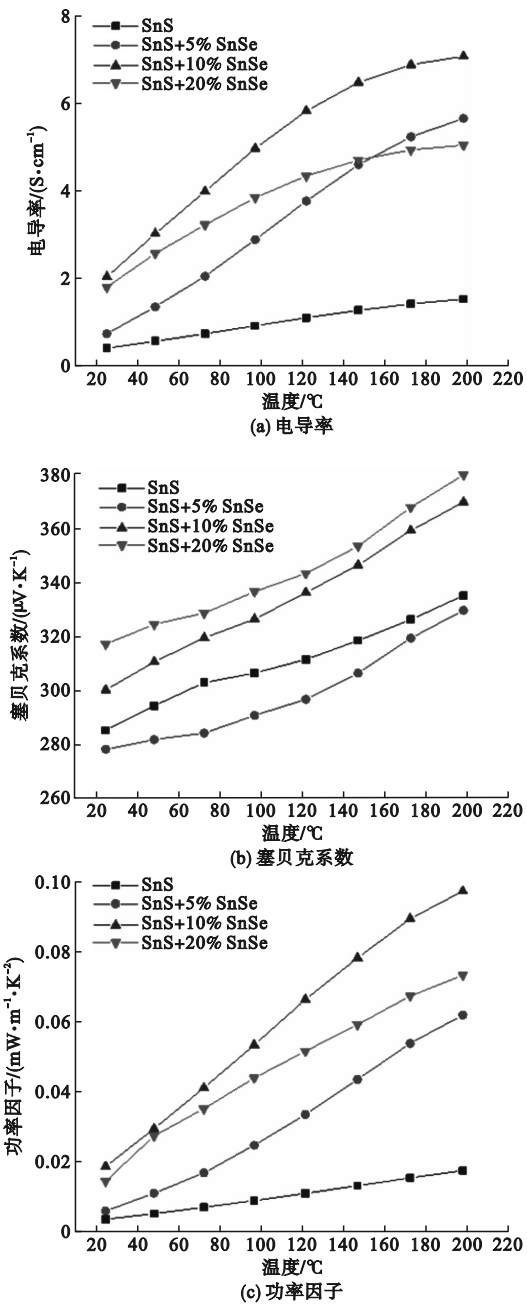


图 7　SnSe 掺杂 SnS 薄膜的电导率、塞贝克系数和功率因子随温度的变化曲线

Fig. 7　Temperature dependences of conductivities Seebeck coefficients and power factors of the SnSe doped SnS films

由图 7(b)可见,塞贝克系数为正值,说明空穴是主要的载流子,本文制备的薄膜为 p 型半导体。在测试区间内,塞贝克系数随掺杂量的增加总体呈现出先减小后增大的趋势,当 SnSe 掺杂浓度为 20% 时达到最大,室温下为 317 μV/K,相比本体(塞贝克系数为 285 μV/K)增加了 11.2%。

样品的功率因子 *PF* 计算公式为

$$PF = S^2 \sigma \tag{1}$$

式中:S 为塞贝克系数;σ 为功率因子。

由式(1)计算得到的功率因子随温度的变化曲线如图 7(c)所示。当掺杂浓度相同时,随着温度升高,样品的功率因子不断提高;当温度相同时,随着 SnSe 掺杂浓度增大,功率因子呈现出先增大后减小的趋势。室温下,10% SnSe 掺杂 SnS 薄膜功率因子相对最大,为 0.018 mW/(m·K^2),是 SnS 本体(功率因子为0.003 mW/(m·K^2))的 6 倍;200 ℃时,10% SnSe 掺杂 SnS 功率因子亦相对最大,为0.096 mW/(m·K^2),是 SnS 本体(功率因子为 0.017 mW/(m·K^2))的 5.6 倍。

3　结论

采用 CVD 技术在云母基片上制备了三种浓度 SnSe 掺杂的高性能 SnS 薄膜,对掺杂后的样品进行多种性能测试,并与本体 SnS 进行比较,得到如下结论。

1)制备的 SnSe 掺杂 SnS 薄膜为单相正交结构,晶胞增大,结晶度较好。

2)不同掺杂浓度的薄膜表面颗粒尺寸不同,并由此影响薄膜的热电性能,其中 10% SnSe 掺杂 SnS 薄膜颗粒尺寸相对最大。相比 SnS 本体,室温下 10% SnSe 掺杂 SnS 薄膜的电导率提高了 4 倍,功率因子提高了 5 倍。掺杂浓度相同时,电导率和功率因子随着温度升高而增加。掺杂是提高材料热电性能的有效方法。

参考文献(References):

[1] 宋诗雨. SnS 基半导体材料的制备及其热电性能优化研究[D]. 保定:河北大学,2021.

[2] MATHEWS N R, COLÍN GARCÍA C, TORRES I Z. Effect of annealing on structural, optical and electrical properties of pulse electrodeposited tin sulfide films[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16(1): 29 – 37.

[3] 孙梦,武晓倩,刘亭亭,等. 层数对二维 SnS 的晶体结构及电子结构的调控[J]. 陕西科技大学学报, 2021, 39(2): 176 – 182.
SUN M, WU X Q, LIU T T, et al. The modulation of two-dimensional SnS crystal structure and electronic structure by the numbur of layers[J]. Journal of Shaanxi University of Sci-

ence & Technology,2021,39(2):176 – 182. (in Chinese)
[4] HE W K,ANG R,ZHAO L D. Remarkable electron and phonon transports in low-cost SnS:a new promising thermoelectric material[J]. Science China Materials,2022,65(5):1143 – 1155.
[5] SELESTINA A,SUDHA L,VIJAY V,et al. Enhanced thermoelectric power factor of Se-doped SnS nanostructures for flexible thermoelectric applications[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics,2023,34(4):255.
[6] 李武,庞超,仲德晗,等. Bi_2Te_3 块体的高压氢/氮气烧结与热电性能研究[J]. 沈阳理工大学学报,2021,40(3):52 – 57.
LI W,PANG C,ZHONG D H,et al. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 bulks sintered in high-pressure H_2 and N_2 atmosphere[J]. Journal of Shenyang Ligong University,2021,40(3):52 – 57. (in Chinese)
[7] 李二浩. 快速热蒸发制备 SnS 薄膜太阳能电池及性能优化[D]. 开封:河南大学,2023.
[8] 陈红,周雪,于欢,等. 束状纳米结构 SnS 薄膜的制备及其光催化性能[J]. 吉林大学学报(理学版),2023,61(2):413 – 418.
CHEN H,ZHOU X,YU H,et al. Preparation of SnS films with bundle-like nanostructure and their photocatalytic performance[J]. Journal of Jilin University(Science Edition),2023,61(2):413 – 418. (in Chinese)
[9] 侍雅宁,韩朝翰,苏媛,等. 硫化锡薄膜制备及其在染料敏化太阳能电池中应用研究[J]. 电子器件,2023,46(1):250 – 254.
SHI Y N,HAN C H,SU Y,et al. Preparation of tin sulfide film and its application in dye-sensitized solar cells[J]. Chinese Journal of Electron Devices,2023,46(1):250 – 254. (in Chinese)
[10] 李丽丽,梁齐,史成武,等. 脉冲激光沉积制备 SnS 薄膜及其光学特性的研究[J]. 真空科学与技术学报,2011,31(4):386 – 392.
LI L L,LIANG Q,SHI C W,et al. Growth and optical properties of pulsed laser deposited SnS films[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology,2011,31(4):386 – 392. (in Chinese)
[11] 范文娟,邹敏,常会,等. 磁控溅射法制备 SnS 薄膜的结构和光学性能[J]. 材料热处理学报,2015,36(4):195 – 199.
FAN W J,ZOU M,CHANG H,et al. Microstructure and optical properties of SnS thin films prepared by magnetron sputtering[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2015,36(4):195 – 199. (in Chinese)
[12] KAFASHAN H. Optoelectronic properties of In-doped SnS thin films[J]. Ceramics International,2019,45(1):334 – 345.
[13] ČERMÁK P,HEJTMÁNEK J,PLECHÁČEK T,et al. Thermoelectric properties and stability of Tl-doped SnS[J]. Journal of Alloys and Compounds,2019,811:151902.
[14] ZHAO L D,LO S H,ZHANG Y S,et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. Nature,2014,508:373 – 377.
[15] 马明杰,刘磊,李学留,等. 脉冲激光沉积结合快速退火制备 SnS 薄膜及其表征[J]. 真空科学与技术学报,2016,36(1):72 – 79.
MA M J,LIU L,LI X L,et al. Characterization of SnS coatings synthesized by pulsed laser deposition and rapid annealing[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology,2016,36(1):72 – 79. (in Chinese)
[16] 刘磊,马明杰,刘丹丹,等. 快速退火对 PLD 法制备 SnS 薄膜结构和光学性质的影响[J]. 发光学报,2015,36(7):811 – 820.
LIU L,MA M J,LIU D D,et al. Influence of rapid thermal annealing on the structural and optical properties of pulsed laser deposited SnS thin films[J]. Chinese Journal of Luminescence,2015,36(7):811 – 820. (in Chinese)
[17] PATEL M,KUMAR M,KIM J,et al. Photocurrent enhancement by a rapid thermal treatment of nanodisk-shaped SnS photocathodes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters,2017,8(24):6099 – 6105.

(责任编辑:宋颖韬)

(上接第 60 页)

[10] TAN S Y,WANG C H,ZHENG Q,et al. Durability performance of PVA fiber cement-stabilized macadam[J]. Sustainability,2022,14(24):16953.
[11] 熊延华,屈会朋,阳应荣,等. 聚乙烯醇纤维水泥稳定碎石的疲劳性能研究[J]. 硅酸盐通报,2022,41(10):3493 – 3500.
XIONG Y H,QU H P,YANG Y R,et al. Fatigue properties of polyvinyl alcohol fiber cement stabilized crushed stone[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2022,41(10):3493 – 3500. (in Chinese)
[12] 李燕军. 添加 PVA 纤维的水泥稳定碎石混合料抗裂与耐久性能研究[J]. 公路工程,2020,45(5):180 – 188,219.
LI Y J. Study on crack resistance and durability of cement stabilized macadam mixture with PVA fiber[J]. Highway Engineering,2020,45(5):180 – 188,219. (in Chinese)
[13] 袁龄卿,梁乃兴,赵春花,等. PVA 纤维分散程度对水泥砂浆和水泥稳定碎石力学性能的影响[J]. 建筑材料学报,2021,24(5):921 – 929.
YUAN L Q,LIANG N X,ZHAO C H,et al. Effect of PVA fibers dispersion on mechanical properties of cement mortar and cement stabilized macadam[J]. Journal of Building Materials,2021,24(5):921 – 929. (in Chinese)
[14] 俞靖洋,梁乃兴,童攀,等. 聚乙烯醇纤维水泥稳定碎石基层疲劳寿命分析[J]. 硅酸盐通报,2019,38(8):2408 – 2413,2419.
YU J Y,LIANG N X,TONG P,et al. Fatigue life analysis of polyvinyl alcohol fiber modified cement stability macadam base pavement[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society,2019,38(8):2408 – 2413,2419. (in Chinese)
[15] 曹源文,夏杰,廖科,等. 基于纹理特征的 PVA 纤维束搅拌分散均匀性研究[J]. 重庆交通大学学报(自然科学版),2022,41(3):107 – 112.
CAO Y W,XIA J,LIAO K,et al. Stirring and dispersing uniformity of PVA fiber bundle based on texture features[J]. Journal of Chongqing Jiaotong University(Natural Science),2022,41(3):107 – 112. (in Chinese)
[16] 中华人民共和国交通运输部. 公路路面基层施工技术细则:JTG/T F20—2015[S]. 北京:人民交通出版社,2015.
[17] 中华人民共和国交通运输部. 公路工程无机结合料稳定材料试验规程:JTG E51—2009[S]. 北京:人民交通出版社,2009.
[18] 中华人民共和国交通运输部. 公路沥青路面设计规范:JTG D50—2017[S]. 北京:人民交通出版社,2017.

(责任编辑:徐淑姣)