

基于应变诱导的多导带收敛实现 n 型 SnSe 的高热电性能：

第一性原理研究*

王宇婷¹⁾ 魏巍²⁾ 周凯^{2†)}

1) (南京信息工程大学教师教育学院, 南京 210044)

2) (南京信息工程大学物理与光电工程学院, 南京 210044)

摘 要

n 型单晶 SnSe 具有本征的低晶格热导率和多能带结构, 同时具有环境友好、地壳储量丰富和价格低廉的优势. 本文结合第一性原理计算和玻尔兹曼输运理论, 研究了在 750 K 时-6%至 6%的 b 轴应变对 SnSe 热电性能的影响. 对比了常数弛豫时间近似和非常数弛豫时间近似两种方法, 结果表明, 这两种方法得到的功率因子随应变的变化规律在定性上相似, 但常数弛豫时间近似会高估功率因子. 基于非常数弛豫时间近似方法的研究结果表明, 2%拉伸应变将 n 型 SnSe 在 a 轴方向上的最大功率因子 PF_{xx} 提升至 $22.1 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, 4%拉伸应变将其在 b 轴方向上的最大功率因子 PF_{yy} 提升至 $19.0 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, 相对无应变分别提升了 11.9%和 58.5%. 在 4%拉伸应变下, a 轴方向上最大热电优值 ZT_{xx} 提升了 40.07%, 从 2.3 增至 3.2; b 轴方向上最大热电优值 ZT_{yy} 提升了 54.10%, 从 1.1 增至 1.6. 拉伸应变通过能带收敛有效提高了塞贝克系数, 同时保持了较高的电导率, 从而协同提升了功率因子与 ZT 值. 本研究表明, b 轴拉伸应变能有效改善 n 型单晶 SnSe 的热电性能, 提升其在热电领域的应用潜力.

关键词: SnSe; 应变; 热电性能; 第一性原理计算

PACS: 71.15.Mb, 71.20.Nr, 72.20.Pa

基金：国家自然科学基金(批准号：11605091)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kaizhou@aliyun.com

录用稿件，非最终出版稿

1 引言

在全球能源结构转型与可持续发展的迫切需求下，开发高效、清洁的能源转换技术已成为科学研究的前沿^[1-3]。热电材料能够实现热能与电能直接相互转换，在工业废热回收、固态制冷及分布式能源系统中具有广阔应用前景^[4,5]。

热电材料的转换效率由无量纲热电优值 ZT 决定：

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa_{el} + \kappa_{lat}}, \quad (1)$$

式中 S 为塞贝克系数， σ 为电导率，乘积 $S^2 \sigma$ 为功率因子（ PF ）， κ_{el} 和 κ_{lat} 分别为电子热导率和晶格热导率， T 为绝对温度。提高 ZT 值的关键在于协同优化得到高功率因子和低热导率。然而，这并非易事。例如，根据 Wiedemann-Franz 定律，增加 σ 的同时也会增加 κ_{el} ^[6]，所以在拥有高电导率的同时通常伴随着高电子热导率，而高塞贝克系数往往出现在载流子浓度较低的情况下，这会限制电导率的提高^[7-9]。不同的优化策略都试图在这些参数之间达到最优的平衡状态，改善这些参数之间固有的相互制约关系以提升 ZT 值。

在众多热电材料中，层状 SnSe 因其具有环境友好、成本低廉以及优异的热电性能等优势而备受瞩目。2014 年 Zhao 等人^[10]报道了本征 SnSe 在高温下具有极低的热导率，在 923 K 时沿 b 轴取得了突破性的 2.6 的 ZT 值，这源于其强非谐性所固有的低晶格热导率和多能带结构所具有的高电输运性质。自此 SnSe 因其在 p 型和 n 型单晶中显著的高 ZT 值而被广泛研究^[11,12]。Chang 等人^[11]发现层状 SnSe 晶体在面外方向的热导率最低，通过温度梯度法和用溴掺杂 SnSe 制备了层间电荷密度重叠的 n 型 SnSe 晶体。他们的研究发现，高温引发的连续相变提高了其晶体结构的对称性，使得原本收敛的两个能带发生分离，这两种变化在提高其载流子迁移率的同时，也维持了较大的塞贝克系数，最终在 773 K 时

在 n 型 SnSe 晶体面外方向实现了高达 2.8 的 ZT 值。Qin 等人^[12]使用 Pb 合金化在多个能带对动量和能量进行对齐，在 300 K 时产生了 $75 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 的超高功率因子，并实现了掺 1.5%Na 的 p 型 SnSe 晶体的高热电性能。Su 等人^[13]发现在 748 K 时，氯掺杂和铅合金化 SnSe 晶体的最高 Z 值为 $4.1 \times 10^{-3} / \text{K}$ ，在 300 至 773 K 时平均 ZT 值为 1.7。氯诱导的低变形势提高了载流子迁移率，铅诱导的质量和应变波动降低了晶格热导率。Cao 等人^[14]通过给 Pnma 相 SnSe 施加压力发现 p 型 Pnma 相 SnSe 的电子输运特性一般随压力的增加而增加，而施加压力可以大大增强 n 型 Pnma 相 SnSe 的电子输运特性的各向异性。在压力作用下 n 型 Pnma 相 SnSe 的晶格热导率沿 a 轴的增长趋势比沿 b 轴和 c 轴的增长趋势要慢，在 300 K 时其沿 a 轴方向的最佳 ZT 值可达 1.64。Li 等人^[15]以稀土元素 Ce 作为掺杂剂，采用球磨结合放电等离子烧结技术，制备了 SnSe 多晶材料，发现 Ce 掺杂可以提高 $\text{Sn}_{0.97}\text{Ce}_{0.03}\text{Se}$ 的电子浓度和功率因子，并在 823 K 时 ZT 值达到峰值 0.9。Su 等人^[16]使用液相烧结法在 n 型 SnSe 多晶中引入了高密度位错，有效地散射了中频声子，而由缺陷引起的巨大晶格应变波动使 793 K 下的晶格热导率低至 $0.21 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。此外，部分液相 Sn 倾向于渗透到基体中，这导致载流子浓度更高，电性能显著增强。因此，在 793 K 时，多晶 SnSe 中实现了优异的 1.9 的 ZT 值。

由于 SnSe 单晶的力学性能较差，晶体生长条件严格且生产成本低，使得多晶 SnSe 受到更多关注^[17]。但是，多晶 SnSe 的表现明显落后于单晶 SnSe，这主要是由于多晶材料的晶格热导率大于单晶材料^[17-22]。而且，与 p 型多晶 SnSe 材料的进展相比，n 型多晶材料的进展在很大程度上还比较落后，并且表现出比 p 型材料差得多的性能^[23-27]。然而，Kutorasinski 等人^[28]基于第一性原理计算的 n

型和 p 型 SnSe 的电子结构和热电性质的结果预测，n 型 SnSe 可能是比 p 型 SnSe 更好的热电材料。他们的研究发现，p 型 SnSe 由于平坦带产生较大有效质量，层间电子传输被阻挡，导致与面内电子传输相比其功率因子较小。对于 n 型 SnSe 材料，当其层间方向的载流子浓度处于 10^{19} cm^{-3} 和 10^{20} cm^{-3} 的临界区间，或高温激活了高速电子时，系统中会同时存在具有大有效质量的更多的局域电子与小有效质量的高迁移电子，这两种载流子的共存，共同贡献了层间方向的高热电势与高功率因子。Yang 等人^[29]通过第一性原理方法和半经典玻尔兹曼理论对 p 型与 n 型 SnSe 的热电性能进行比较。他们发现层状单晶 SnSe 中 Sn 与 Se 原子之间存在相对较强的层内相互作用。由于 Sn 与 Se 原子间的反键相互作用，费米能级附近的 Sn 的 p 电子和 s 电子沿 a 方向被排斥。这些被排斥的电子会阻碍 a 方向上的空穴传输，导致 p 型单晶 SnSe 在 a 方向上具有最低的电导率和 ZT 值。对于 n 型 SnSe，Sn 的 p 电子和 Se 的 p 电子主要分布在费米能级附近的 a 方向，这将同时导致 a 方向上高电导率和大塞贝克系数。结合其在 a 方向上的超低热导率，n 型 SnSe 在 a 方向上的 ZT 值很可能远高于 p 型 SnSe。

近年来，人们使用应变^[30,31]、掺杂^[15,32,33]、能带结构工程^[34]、缺陷工程^[16,35]、合金化^[36]、压力效应^[14,37]等方法来提高 SnSe 的热电性能。特别是应变工程作为一种非化学、本征的物理调控手段展现出独特的优势。例如，在 ZrSe₂ 单分子层上诱导 7.5% 的应变，使 S 和 PF 比无应变时提高了 1.5 倍^[38]，6% 的应变使 S 和 PF 提高了 1.4 倍^[39]。应变工程通过增加能带简并度提升 S ，并通过声子软化降低 κ_{lat} 。此外，它还能有效改善如载流子迁移率等电子输运性能^[30,38-41]。Tang 等人^[42]通过 Pb 掺杂引入内应力场，结合晶格非简谐性增强，将 Sn_{0.92}Pb_{0.03}Se 的

晶格热导率降至 $0.18 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。Lou 等人^[43]通过晶格位错与层错产生的晶格应变，在多晶 SnSe 中实现了约 2.2 的 ZT 值和 12.4% 的热电转换效率。Guo 等人^[44]通过第一性原理和玻尔兹曼输运理论计算 SnSe 的电子结构和热电特性，发现高温 Cmcm 相 n 型 SnSe 的电输运性能可通过单轴应变调节带隙来优化。Yan 等人^[45]基于第一性原理能带结构计算证明了高压诱导的压缩应变可有效调控 SnSe 的晶体结构和电输运性质。但是在当前研究中，大多数研究仍基于常数弛豫时间近似，例如 Kutorasinski 等人^[28]和 Yutomo 等人^[30]的计算工作，而忽略了弛豫时间本身与浓度的依赖关系，这会使计算结果与实际情况产生偏差。特别是在当前研究多集中于化学掺杂的背景下，系统地探索单轴应变在非常数弛豫时间近似下对 n 型 SnSe 热电性能的本征调控，具有重要的科学意义与前瞻性。

本研究通过第一性原理计算与玻尔兹曼输运理论相结合，系统地研究了 b 轴应变对 n 型 SnSe 电子特性和热电性能的调控作用。通过对 SnSe 施加 -6% 至 6% 的 b 轴应变，深入分析了拉伸与压缩应变下能带结构的变化规律，揭示了 b 轴应变对能带收敛的调节机制。通过对比常数弛豫时间近似和非常数弛豫时间近似下的计算结果，我们发现虽然这两种方法得到的功率因子随应变的变化规律在定性上相似，但是常数弛豫时间近似会高估功率因子及其峰值对应的浓度。本研究不仅有助于深化对 SnSe 各向异性热电性能的理解，也为通过应变工程来优化热电材料性能提供了新的思路与理论依据。

2 计算方法

我们使用 ABINIT 软件包^[46-49]和投影增广波(PAW)^[50]方法，基于密度泛函理论(DFT)对 SnSe 进行了第一性原理计算。在广义梯度近似(GGA)^[51,52]的基础

上，用 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)^[53]方案描述了交换相关势。平面波展开的截断能为 30 Ha。为了保证能量收敛，SnSe 的布里渊区 k 点采样采用 $4 \times 12 \times 12$ 的 Monkhorst-Pack 网络。我们将最大绝对力容限设置为 2×10^{-4} Hartree/Bohr，低于这个值，结构弛豫迭代将停止。总能量的收敛条件设为 10^{-8} Ha。基于准经典玻尔兹曼理论，采用 BoltzTraP 程序^[54]计算 SnSe 的电输运参数。尽管存在一些先进的方法来计算弛豫时间，但考虑到声子和电离杂质的散射以及它们对能量和动量依赖的复杂性^[55-57]，常数弛豫时间近似仍然可以有效地以相对较低的计算成本获得有意义的结果^[5,28,29,58]。Pnma 相 SnSe 的计算带隙为 0.61 eV，而实验值为 0.86 eV^[10]。众所周知，DFT 框架总是低估带隙。我们使用剪刀算符将带隙修正为了实验值，以减少输运性质计算中的偏差。我们假设计算结果与实验值的比值固定，以校正应变范围为-6%至 6%的 SnSe 带隙。在施加 b 轴应变后进行结构优化时，b 轴晶格常数固定，a 轴和 c 轴晶格常数及原子位置按照力的收敛条件进行优化。

3 结果与讨论

3.1 弛豫时间的确定

通过求解玻尔兹曼输运方程，可得到 SnSe 的塞贝克系数、含有弛豫时间 τ 的电导率 σ/τ 和电子热导率 κ_{el}/τ ^[54]，而弛豫时间的处理方式直接决定了电导率、电子热导率及功率因子等关键性能参数的预测可靠性。为了得到更准确的电导率和电子热导率，我们需要合理地确定弛豫时间。

弛豫时间的确定通常采用第一性原理计算与实验相结合的方法^[5,59,60]。常数弛豫时间近似是一种广泛使用的简化方法^[58]，其假设弛豫时间是一个与载流子能量、浓度均无关的常量。实际上，在掺杂半导体中载流子会受到声子和杂质

原子的散射，因此载流子电运输的弛豫时间与温度和载流子能量有关。电离杂质散射的概率为 $P_i \propto T^{-3/2}$ ，这表明当温度 T 升高时，电离杂质散射概率将减小。对于声子散射，长声学波特别是长纵声学波起主导作用。而且，长纵声学波的散射概率 $P_s \propto T^{3/2}$ ，声子散射强度会随着温度的升高而增大。上述讨论表明，在高温 750 K 时声子对载流子的散射起主导作用。在只考虑声子散射的情况下，弛豫时间 τ 将按照正比于 $n^{-1/3}$ 的关系随着载流子浓度 n 变化^[29]。

如表 1 所示，为了确定弛豫时间，先提取 Chang 等人^[11]实验中 750 K 时 SnSe 的塞贝克系数和电导率的实验数据，再在计算值中选取和实验值相近的塞贝克系数及其对应的载流子浓度。然后根据得到的载流子浓度，在计算值中选取浓度较为接近的 σ/τ 的数值，通过对比电导率的实验值和计算得到的 σ/τ 的数值得到常数弛豫时间。这种确定弛豫时间的方法我们称之为塞贝克系数定标方法。该方法也有很多研究者使用^[61,62]。进一步考虑弛豫时间与浓度的关系，根据公式 $\tau = A \times n^{-1/3}$ ，其中 A 为系数（s/cm）， n 为载流子浓度（cm⁻³），可以得到系数 A 。得到 A 之后，a 轴和 b 轴的弛豫时间与载流子浓度的具体关系式分别可以写为 $\tau_a = 8.17 \times 10^{-9}n^{-1/3}$ ， $\tau_b = 1.63 \times 10^{-8}n^{-1/3}$ 。最后通过得到的弛豫时间可以计算电导率 σ 。然后，根据公式 $PF = S^2\sigma$ 计算功率因子。

表 1 750K 时塞贝克系数 S 和电导率 σ 的实验值，电导率/弛豫时间 $\frac{\sigma}{\tau}$ 的计算值及其对应的载流子浓度 n ，计算得到的常数弛豫时间和非常数弛豫时间近似系数 A

Table 1. At 750 K, the experimental values of the Seebeck coefficient S and electrical conductivity σ , the calculated values of electrical conductivity/relaxation time σ/τ and the corresponding carrier concentration n , as well as the calculated constant relaxation time and non-constant relaxation time approximation coefficient A .

轴向	T/K	实验值		计算值		常数弛豫	$A/s\text{ cm}^{-1}$
		$S/\mu\text{V K}^{-1}$	$\sigma/\text{S m}^{-1}$	n/cm^{-3}	$\frac{\sigma}{\tau}/\text{S m}^{-1}\text{ s}^{-1}$	时间/s	

a 轴	750	460	4122.43	9.2×10^{18}	1.06×10^{18}	3.90×10^{-15}	8.17×10^{-9}
b 轴	750	452	3756.11	2.0×10^{18}	2.89×10^{17}	1.30×10^{-14}	1.63×10^{-8}

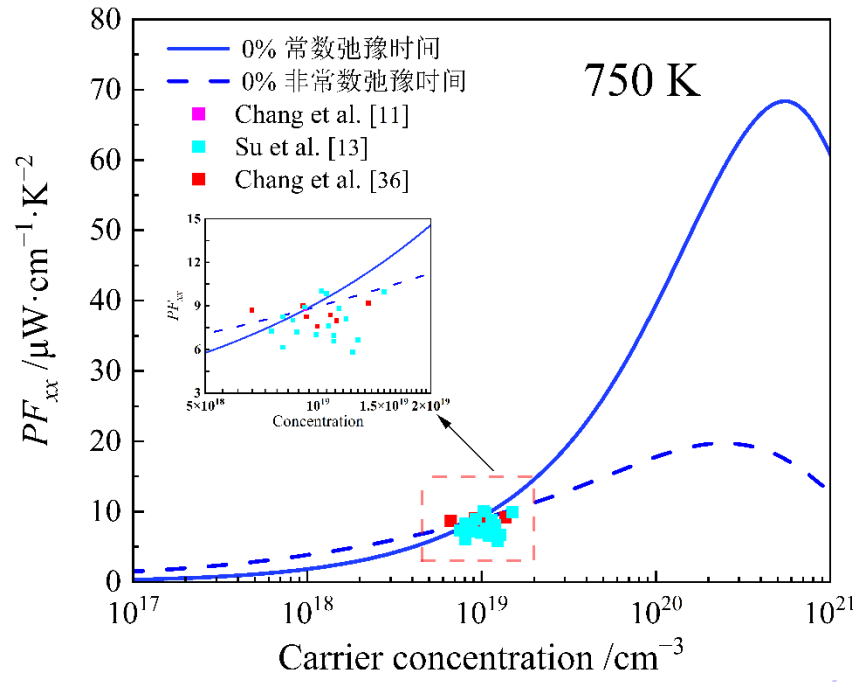


图 1 无应变、750 K 时 n 型 SnSe 在 a 轴方向上的功率因子随载流子浓度的变化关系图，散点为实验点

Fig. 1. Variation of the power factor of n-type SnSe along the a-axis at 750 K under no strain with carrier concentration; the scatter points are experimental points.

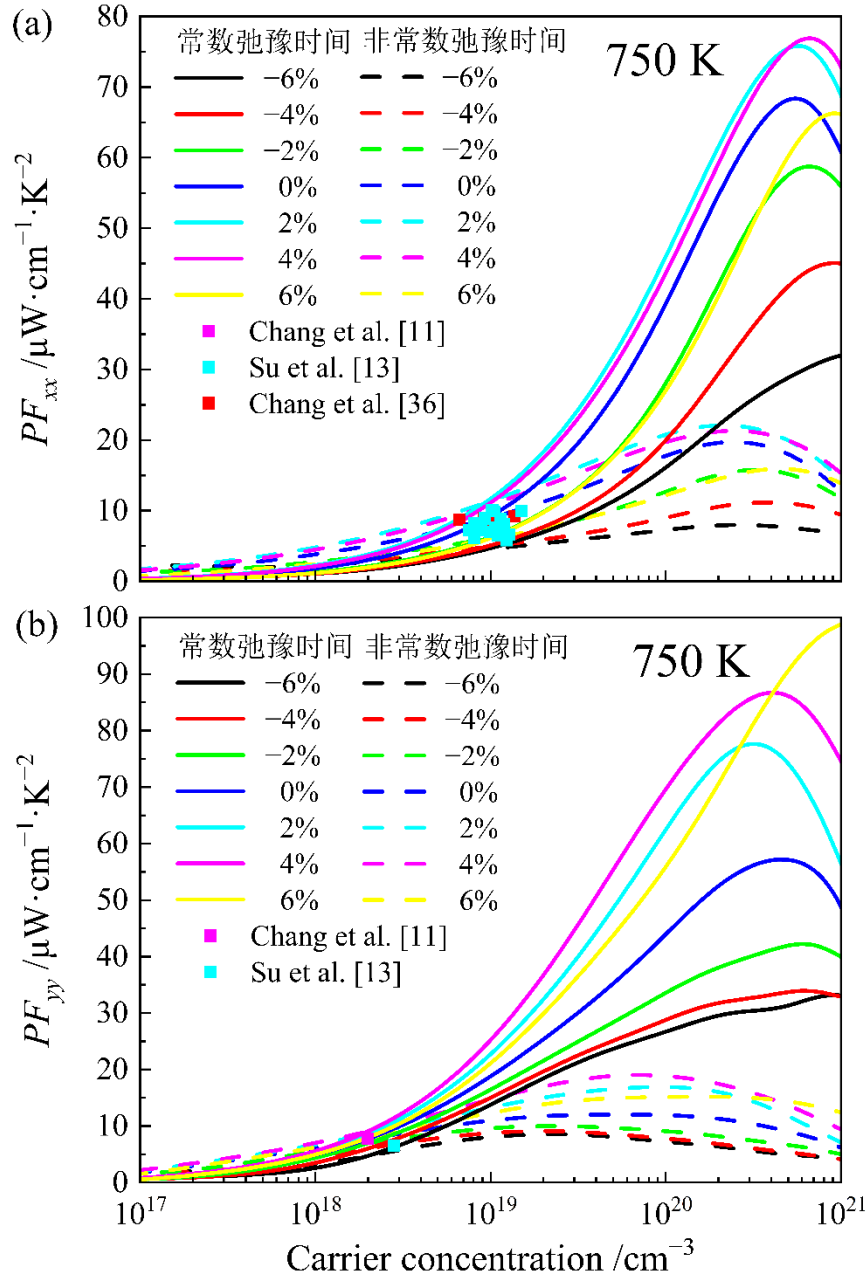


图 2 在 b 轴应变作用下，750 K 时 n 型 SnSe 的功率因子在 (a) a 轴和 (b) b 轴方向上随载流子浓度的变化关系图

Fig. 2. Under strain along the b-axis, the relationship diagram of the power factor of n-type SnSe at 750 K in the (a) a-axis and (b) b-axis directions with carrier concentration.

图 1 和图 2 分别是 SnSe 在无应变和 b 轴应变作用下，750 K 时 PF 分别在常数弛豫时间近似和非常数弛豫时间近似下随载流子浓度的变化关系图，其中图 1 展示了在无应变时计算曲线与实验数据的对比关系。我们分别计算了实验数据与常数弛豫时间近似、非常数弛豫时间近似下计算值的方均根偏差，分别

为 1.9705 和 1.5259，证实了非常数弛豫时间近似方法得到的计算结果更贴合实验数据。如图 2 中所示，常数弛豫时间近似的方法使计算结果显著偏高，无应变时的 PF_{xx} 峰值提升到 $68.4 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ， PF_{yy} 峰值提升到 $57.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ ，远高于 n 型 SnSe 的 PF 通常小于 $10 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ 的真实情况^[11,13,36]。这表明常数弛豫时间近似在定量预测方面存在不足，主要原因是其忽略了弛豫时间与能量和温度的依赖关系，尤其是在单晶 SnSe 中，弛豫时间随温度显著变化，在小于 550 K 的低温段随温度升高快速下降^[61]。因此，非常数弛豫时间近似具有明显优势。基于此，我们使用塞贝克系数定标法，重点分析 750 K 时在非常数弛豫时间近似下，施加-6%至 6%的 b 轴应变对 n 型 SnSe 沿 a 轴和 b 轴方向热电性能的调节规律，并与常数弛豫时间近似结果进行对比分析。

3.2 b 轴应变对功率因子的调节

如图 2 所示，常数弛豫时间近似和非常数弛豫时间近似方法下 PF 随应变的变化规律在定性上相似，但 PF 峰值及其对应的载流子浓度存在差别。非常数弛豫时间近似下， PF_{xx} 在载流子浓度位于 $2.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $4.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值， PF_{yy} 在载流子浓度位于 $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值。常数弛豫时间近似下， PF_{xx} 在载流子浓度位于 $5.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值， PF_{yy} 在载流子浓度位于 $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值。由此可见，非常数弛豫时间近似所预测的 PF 峰值浓度要低于常数弛豫时间近似。这对实验上利用掺杂来实现最优浓度有利。

与无应变状态相比，拉伸应变对功率因子的改善效果优于压缩应变。当拉伸应变从 0 增至 4%， PF_{xx} 均增加，而 6%的拉伸应变使 PF_{xx} 略有降低。在 2% 拉伸应变作用下，非常数弛豫时间近似得到的 PF_{xx} 峰值在载流子浓度约为 2.1

$\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时为 $22.1 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态时的 $19.7 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 提升了 11.92%。而常数弛豫时间近似下的 PF_{xx} 峰值在载流子浓度约为 $5.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时为 $75.8 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态时的 $68.4 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 提升了 10.86%。4% 的拉伸应变也展现出较好的改善效果，其非常数弛豫时间近似下的 PF_{xx} 峰值 $21.3 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 相比于无应变状态时提升了 8.03%，常数弛豫时间近似下的 PF_{xx} 峰值 $76.9 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 相比于无应变状态时提升了 12.48%。当压缩应变从 0 增至 -6%， PF_{xx} 逐渐减小。

对于 PF_{yy} ，拉伸应变对其均有提高，压缩应变则均使其降低。在非常数弛豫时间近似下，4% 拉伸应变作用的改善效果最好，在载流子浓度约为 $7.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时，其 PF_{yy} 峰值为 $19.0 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态的 $12.0 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 提升了 58.47%。而此时常数弛豫时间近似下的 PF_{yy} 峰值为 $86.7 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态的 $57.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 提升了 51.62%。在常数弛豫时间近似下，6% 拉伸应变作用的改善效果最佳，在载流子浓度约为 $1.2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 时，其 PF_{yy} 峰值 $99.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 相比于无应变状态的 $57.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 提升了 73.47%。而此时非常数弛豫时间近似下的 PF_{yy} 峰值在载流子浓度约为 $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时为 $15.2 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态时提升了 26.39%。在 2% 的拉伸应变作用下，非常数弛豫时间近似下的 PF_{yy} 峰值在载流子浓度约为 $9.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时为 $16.9 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态时提升了 40.84%。常数弛豫时间近似下的 PF_{yy} 峰值在载流子浓度约为 $3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 时为 $77.6 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ，相比于无应变状态时提升了 35.78%。

总体而言，b 轴拉伸应变使 a 轴方向上的 PF 峰值更高，对 b 轴方向上的 PF 峰值提升幅度更大。

接下来我们将详细分析非常数弛豫时间近似下应变对 PF 的调节机制。图 3 展示了在 b 轴应变作用下 750 K 时 n 型 SnSe 在 a 轴和 b 轴方向上的塞贝克系数和电导率随载流子浓度的变化关系。从图 3 可以看出，在载流子浓度分别位于 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之间及 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 附近时，当拉伸应变从 0 增至 6% 时， $|S_{xx}|$ 和 $|S_{yy}|$ 均相应增加。 σ_{xx} 在 2% 拉伸应变作用下几乎不变，在 4% 到 6% 拉伸应变时相应降低，其中，6% 拉伸应变作用对 σ_{xx} 降低幅度较大。2% 和 4% 拉伸应变使 σ_{yy} 先下降，当载流子浓度大于 $1.32 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 后使其增加，6% 拉伸应变也使其先下降，当载流子浓度大于 $3.61 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 后使其小幅增加。而当压缩应变从 0 增至 -6%， $|S_{xx}|$ 、 $|S_{yy}|$ 和 σ_{xx} 、 σ_{yy} 都相应减小，因此 PF_{xx} 和 PF_{yy} 也相应降低。对于 a 轴方向，2% 的拉伸应变作用使 PF_{xx} 峰值提升了 11.92%，这主要是由于 2% 的拉伸应变大幅增加了对应载流子浓度下的 $|S_{xx}|$ ，电导率几乎没变。4% 的拉伸应变使 PF_{xx} 峰值提升了 8.03%，这主要是因为 4% 的拉伸应变小幅降低了对应浓度下的 σ_{xx} 的同时大幅增加了对应浓度下的 $|S_{xx}|$ 。6% 的拉伸应变使 PF_{xx} 峰值降低是该应变使 σ_{xx} 大幅降低导致的。对于 b 轴方向，在 2% 到 6% 的拉伸应变作用下， PF_{yy} 峰值分别提升了 40.84%、58.47% 和 26.39%，这主要是因为拉伸应变很大程度上提升了对应浓度下的 $|S_{yy}|$ ，尽管 σ_{yy} 稍有降低。综上所述，拉伸应变提升 PF 峰值的主要原因是塞贝克系数的提高，而 PF 峰值降低的主要原因是电导率的降低。

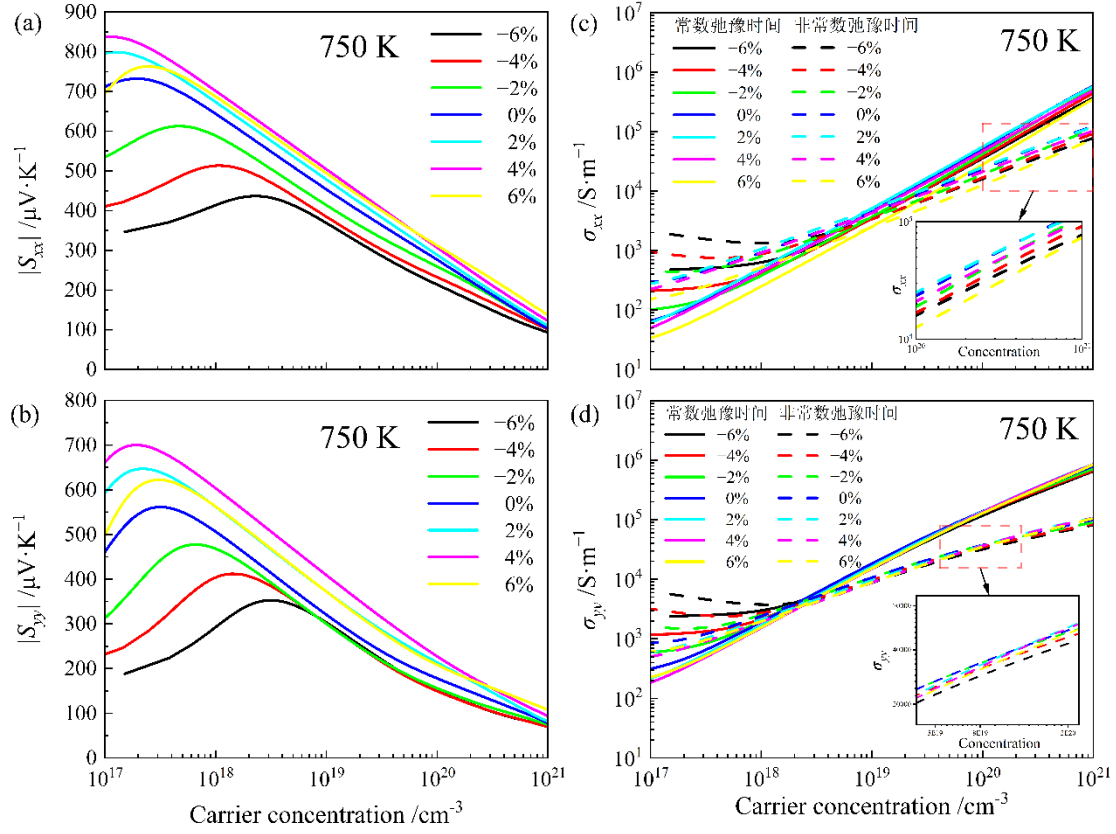


图3 在b轴应变作用下，750 K时n型SnSe在a轴和b轴方向上的塞贝克系数的绝对值 (a) (b)、电导率 (c) (d) 随载流子浓度的变化关系图

Fig. 3. Under b-axis strain, the absolute values of the Seebeck coefficient of n-type SnSe along the a-axis and b-axis at 750 K (a) (b), and the electrical conductivity (c) (d) as a function of carrier concentration.

由于压缩应变对功率因子没有改善作用，以下将重点讨论拉伸应变改善 PF 的具体原因。我们将塞贝克系数的增加归因于拉伸应变作用导致的能带对齐。图4为在b轴方向施加2%、4%和6%拉伸应变时SnSe的能带结构图，图中标出了不同载流子浓度对应的化学势的位置。当载流子浓度位于 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 之间时，取发挥作用最大的导带作出对比图（见图5(a)），并将 Γ -Y、 Γ 点附近、 Γ -Z 和 U-Z 方向上导带的最小值分别编号为 CBM1、CBM2、CBM3 和 CBM4。如图5(a)所示，在应变作用下，这些导带的最小值发生了相对移动。从图5(b)可以看出，随着应变从-6%增至6%，不同导带底之间的能量差相应减小。以 $\Delta E < 2k_B T$ 作为能带是否有效收敛的量化标

准^[8]，在 $T = 750 \text{ K}$ 时，即约为 0.13 eV 。在 2% 拉伸应变时，在 Γ 点附近和 Γ -Z 方向上 CBM2 和 CBM3 收敛，能量差约为 0.00873 eV 。在 4% 拉伸应变时，在 Γ -Y 方向的 CBM1 分别和 Γ -Z 方向、 Γ 点附近的 CBM2、CBM3 收敛，能量差均相对较小，约为 0.12368 eV 和 0.01601 eV 。在 6% 拉伸应变时，在 Γ -Y、 Γ -Z 和 U-Z 方向上 CBM1、CBM2 和 CBM4 收敛，CBM1 和 CBM2、CBM1 和 CBM4 的能量差分别约为 0.09749 eV 和 0.03492 eV 。这些较小的能量差使得多个能带协同参与到载流子输运中，增加了参与导电的峰的数量，由态密度有效质量 $m_d^* = N_v^{2/3} m_b^*$ 和塞贝克系数 $S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n_H} \right)^{\frac{2}{3}}$ 可知，简并度 N_v 增加将使态密度有效质量增加，从而使塞贝克系数提升^[12]。图 5(c) 展示了不同拉伸应变下 SnSe 的总态密度在导带底附近的分布。态密度随能量的增长速率 $\frac{dN(E)}{dE}$ 是影响塞贝克系数的关键因素^[60]。无应变时，导带底附近态密度随能量上升较为平缓。施加 2% 拉伸应变后，态密度曲线在紧邻导带底的低能区变得陡峭， $\frac{dN(E)}{dE}$ 显著增大。根据能带结构分析，此时 CBM2 和 CBM3 的有效收敛使得态密度在低能区快速积累。4% 拉伸应变作用下，态密度陡峭程度达到最大，这是由于更多导带底在相近能量处叠加，进一步提高了 $\frac{dN(E)}{dE}$ 。当应变增至 6% 时，态密度曲线的陡峭程度与 2% 应变时相近，但仍明显高于无应变状态。尽管该应变下能量差明显较大，但 CBM1、CBM2 和 CBM4 同时收敛，使得态密度增长速率与 2% 应变时相近。根据 Mott 关系^[60]，塞贝克系数正比于 $\frac{dN(E)}{dE}$ ，因此 4%、2% 和 6% 应变下态密度陡峭程度的顺序与塞贝克系数的提升幅度定性一致。上述分析证实，适度的 b 轴拉伸应变通过诱导多导带能量收敛最大化导带底态密度的增长速率，从而使得塞贝克系数提升。

随着拉伸应变从 0 增至 6%，我们发现 CBM1、CBM2 和 CBM3 经历先接

近又远离的过程，而 CBM4 持续降低并与其他 CBM 靠近。随着应变的增加，更多重带如 CBM2 和 CBM3 参与到导电中，而轻带具有更高的迁移率。更多重带参与导电将导致迁移率 μ 的下降，由电导率 $\sigma = ne\mu$ 可知，此时电导率下降。综上所述，拉伸应变通过多个能带在能量上的对齐使载流子可以同时在这些能带中输运，简并度增加使得态密度有效质量增加，从而提升塞贝克系数。同时，更多重带参与导电使迁移率下降，导致电导率降低。对于 a 轴，2% 拉伸应变作用下塞贝克系数增加，而电导率几乎不变，因此 PF_{xx} 获得最大提升。对于 b 轴，4% 拉伸应变显著提高了塞贝克系数，即使电导率稍有下降， PF_{yy} 仍然得到了最大改善。

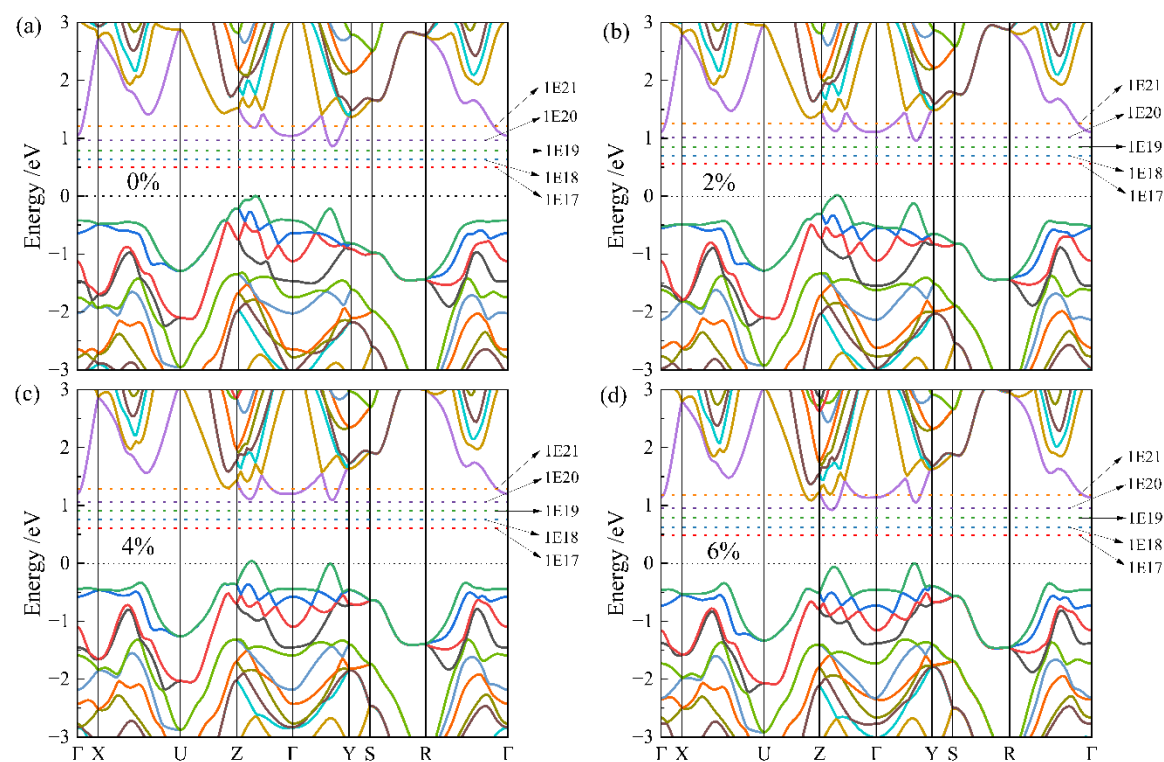


图 4 无应变 (a) 和施加 b 轴拉伸应变 2% (b)、4% (c)、6% (d) 时 SnSe 的能带结构图

Fig. 4. Band structure diagrams of SnSe with no strain (a) and with 2% (b), 4% (c), and 6% (d) tensile strain applied along the b-axis.

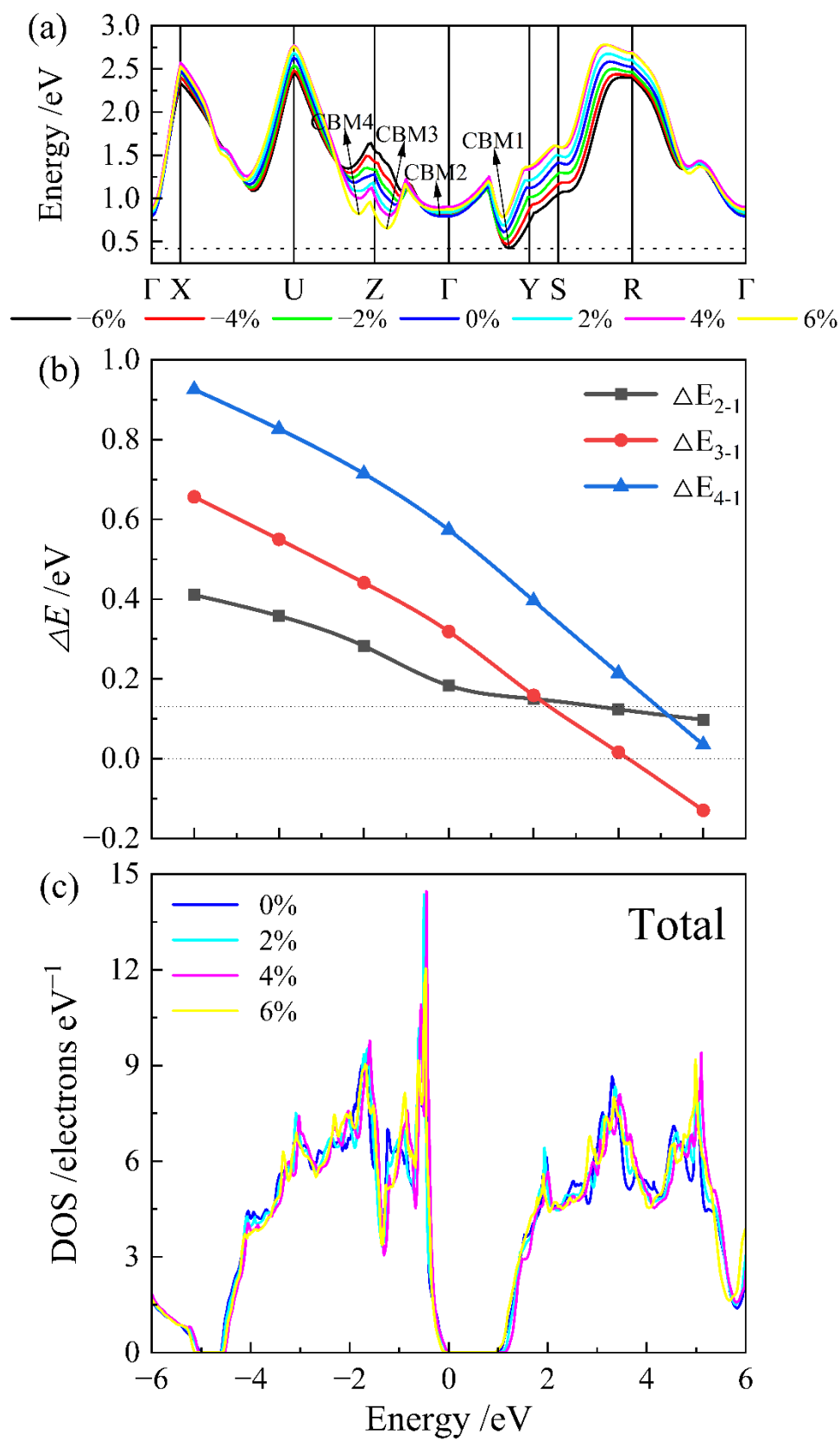


图5 电子能带结构随应变程度的变化关系图 (a). CBM1 和 CBM2、CBM3 和 CBM1、CBM4 和 CBM1 的能量差 ΔE 与应变程度的关系图 (b). 无应变和 2%、4%、6%应变下 SnSe 的总态密度 (c).

Fig. 5. Diagram of the variation of electronic band structure with strain (a). Graph of the energy differences ΔE between CBM1 and CBM2, CBM3 and CBM1, CBM4 and CBM1 as a function of strain (b). Total density of states of SnSe under 0%, 2%, 4%, and 6% strain (c).

3.3 b 轴应变对热电优值 ZT 的调节

基于上述计算结果，通过公式（1）可获得-6%至 6%应变作用下 n 型 SnSe 的 ZT 值。晶格热导率取自文献实验数据。如表 2 所示，从 Chang 等人^[11]的实验数据中提取总热导率 κ_{tot} 和洛伦兹常数 L ，结合表 1 中的电导率数据，根据 Wiedemann-Franz 定律 $\kappa_{el} = L\sigma T$ 计算电子热导率 κ_{el} 。晶格热导率 κ_{lat} 由 κ_{tot} 减去 κ_{el} 得到。在此基础上，通过公式（1）计算得到-6%至 6%应变作用时的 ZT 值。

表 2 在 750 K 时的 SnSe 的总热导率 κ_{tot} 、洛伦兹常数 L 的实验值及其对应的载流子浓度 n ，电子热导率 κ_{el} 的计算值和晶格热导率 κ_{lat} 的推算值

Table 2. At 750 K, the total thermal conductivity κ_{tot} of SnSe, the experimental values of the Lorenz number L and the corresponding carrier concentration n , the calculated values of the electronic thermal conductivity κ_{el} , and the inferred values of the lattice thermal conductivity κ_{lat} .

轴向	T/K	n/cm^{-3}	$\kappa_{tot}/\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$L/\text{W } \Omega \text{K}^{-2}$	$\kappa_{el}/\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\kappa_{lat}/\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
a 轴	750	4.6×10^{18}	0.27	1.42×10^{-8}	0.044	0.22
b 轴	750	4.6×10^{18}	0.62	1.42×10^{-8}	0.040	0.59

图 6 和图 7 分别是在 b 轴应变作用下 750 K 时 n 型 SnSe 在 a 轴和 b 轴方向上的 ZT 和电子热导率随载流子浓度的变化关系图。由图 6 可见，在常数弛豫时间近似和非常数弛豫时间近似下 ZT 的变化规律在定性上一致，但其峰值及其所对应的载流子浓度区间存在差异。非常数弛豫时间近似下， ZT_{xx} 在载流子浓度位于 $2.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $7.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值， ZT_{yy} 在载流子浓度位于 $8.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值。常数弛豫时间近似下， ZT_{xx} 在载流子浓度位于 $3.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $8.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值， ZT_{yy}

在载流子浓度位于 $1.4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 和 $2.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 之间时达到峰值. 非常数弛豫时间近似所预测的 ZT 峰值浓度要低于常数弛豫时间近似.

对于 a 轴方向, 拉伸应变从 0 增至 4% 时 ZT_{xx} 增加, 6% 应变时 ZT_{xx} 降低. 压缩应变从 0 增至 -6% 时 ZT_{xx} 减小. 这一趋势与对 PF_{xx} 的分析一致, 但 4% 应变对 ZT_{xx} 的提升效果明显优于 2% 应变. 4% 的拉伸应变作用下非常数弛豫时间近似和常数弛豫时间近似下的 ZT_{xx} 峰值分别达到了 3.2 和 4.2, 相比于无应变状态时的 ZT 值 2.3 和 2.9 分别提升了 40.07% 和 46.16%. 而 2% 应变作用下的 ZT_{xx} 峰值在两种近似方法下分别为 3.0 和 3.7, 相比于无应变状态时的 ZT 值分别提升了 30.88% 和 31.16%. 虽然 PF_{xx} 在 2% 拉伸应变作用下取得最大值, 但由于 4% 拉伸应变作用时 κ_{el-xx} 降低幅度更大(如图 7(a)所示), 因此 ZT_{xx} 在 4% 应变下改善更显著. 对于 b 轴方向, 2% 至 6% 拉伸应变均使 ZT_{yy} 提高. 当压缩应变从 0 增至 -6%, ZT_{yy} 均减小. 这与上述对 PF_{yy} 的分析一致. 在 4% 的拉伸应变作用下, 非常数弛豫时间近似和常数弛豫时间近似下的 ZT_{yy} 峰值分别达到 1.6 和 2.8, 相比于无应变状态时的 ZT 值 1.1 和 1.6 分别提升了 54.10% 和 75.51%. 在 2% 拉伸应变作用下, 两种近似方法下的 ZT_{yy} 峰值分别为 1.3 和 2.2, 相比于无应变状态分别提升了 26.79% 和 35.78%. 在 6% 的拉伸应变作用下, 两种近似方法下的 ZT_{yy} 峰值分别为 1.2 和 2.0, 相比于无应变状态分别提升了 18.08% 和 25.38%. 总体而言, 2% 和 4% 拉伸应变作用下 a 轴方向上的 ZT 峰值更高, 且提升更明显, 而 2%、4% 和 6% 的拉伸应变对 b 轴方向上的 ZT 峰值也均有提升.

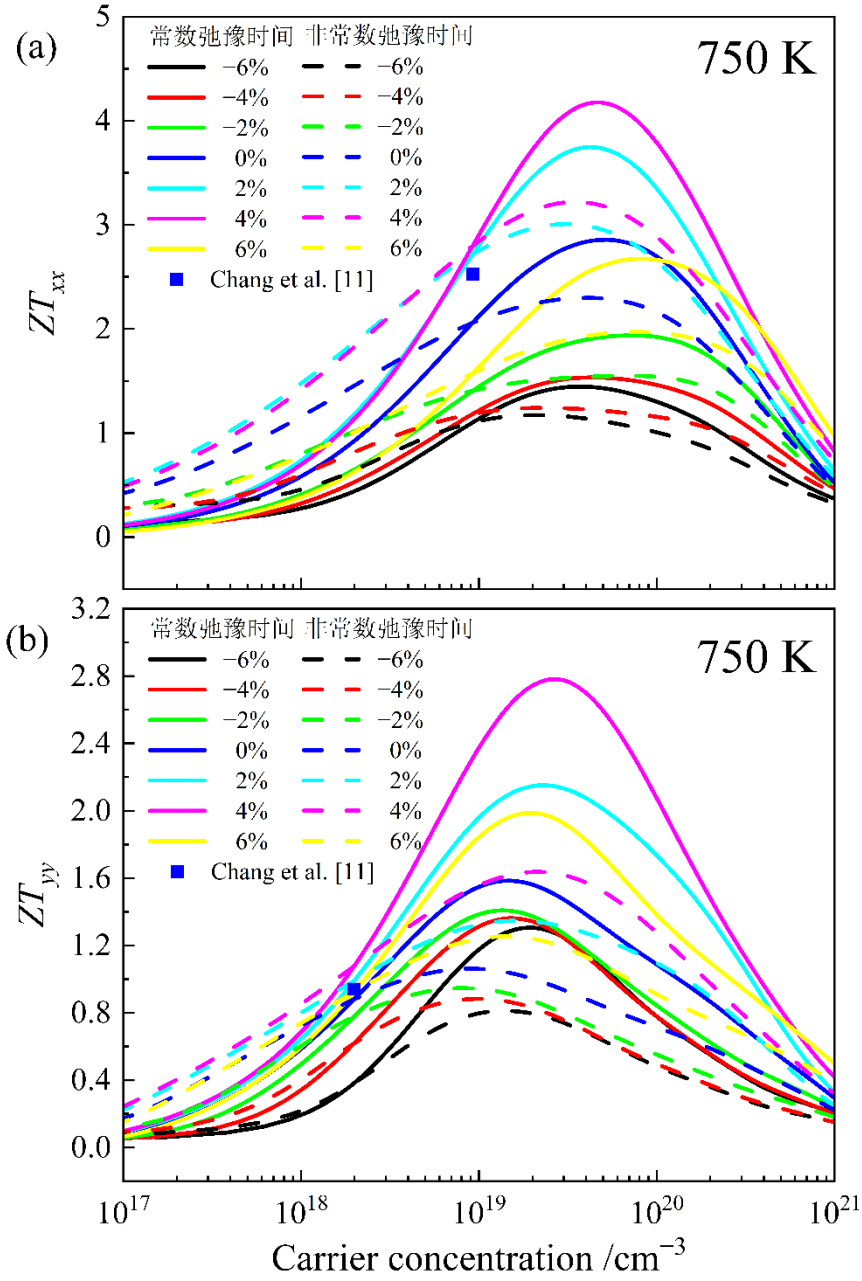


图 6 在 b 轴应变作用下，750 K 时 n 型 SnSe 在 (a) a 轴和 (b) b 轴方向上的 ZT 随载流子浓度的变化关系图，散点为实验点

Fig. 6. Under b-axis strain, the ZT of n-type SnSe at 750 K in the (a) a-axis and (b) b-axis directions as a function of carrier concentration, with scatter points representing experimental data.

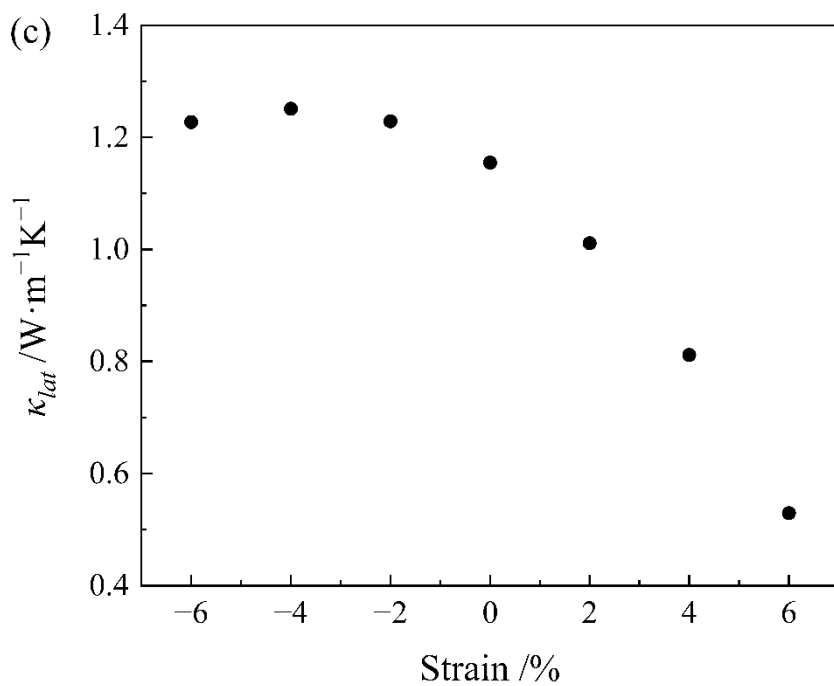
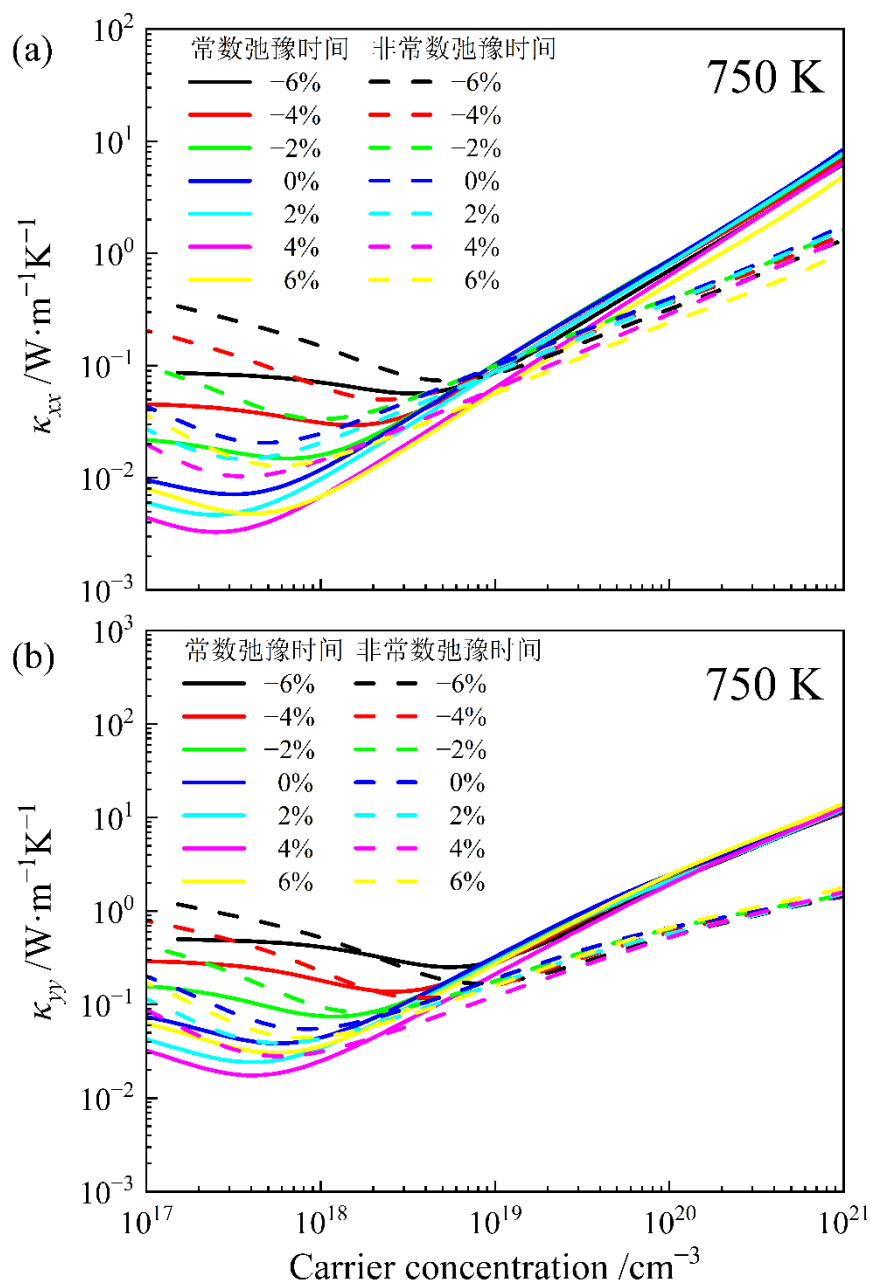


图 7 在 b 轴应变作用下，750 K 时 n 型 SnSe 在 (a) a 轴和 (b) b 轴方向上的电子热导率随载流子浓度的变化关系图. (c) 晶格热导率随应变程度的变化关系图

Fig. 7. Under strain along the b-axis, the relationship between electronic thermal conductivity and carrier concentration for n-type SnSe at 750 K in the (a) a-axis and (b) b-axis directions, and (c) the relationship between lattice thermal conductivity and the degree of strain.

因为应变可能会对晶格热导率产生影响，所以我们对不同 b 轴应变下的晶格热导率进行了计算. 首先使用模守恒赝势通过第一性原理方法计算了弹性张量，然后我们采用 Slack 模型^[63,64]，用如下公式计算了晶格热导率：

$$\kappa_l = \frac{0.849 \times 3^{\frac{3}{4}}}{20\pi^3(1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2})} \times \left(\frac{k_B \Theta_\alpha}{\hbar}\right)^2 \frac{k_B M_\alpha V^{\frac{1}{3}}}{\hbar \gamma^2} \times \frac{\Theta_\alpha}{T}, \quad (2)$$

其中， γ 是 Grüneisen 参数， Θ_α 是声学德拜温度， M_α 是平均原子质量， V 是晶胞体积. γ 和 Θ_α 可以通过弹性张量计算得到^[31]. 计算所得到的-6%至 6%应变时的晶格热导率，如表 3 和图 7 (c)所示. 从图中可以看到，压缩应变对晶格热导率的影响不大，可以近似认为-6%、-4%与-2%应变下的晶格热导率相同，-2%至 6%应变下的晶格热导率随着应变的增加近似以线性关系下降. 我们在无应变时计算得到的杨氏模量 Y 和泊松比 ν 与 Li 等人^[65]和 Zhang 等人^[31]的结果相似，Grüneisen 参数 γ 、德拜温度 Θ_D 和声学德拜温度 Θ_α 与 Zhang 等人^[31]的计算结果也类似. 我们计算得到的晶格热导率为 $1.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，与 Guo 等人^[60]得到的 a 轴和 b 轴的晶格热导率 $0.32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $0.81 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 相比，使用 Slack 模型计算得到的结果偏大，且显著高于 Chang 等人^[11]的 a 轴和 b 轴的实验值 $0.22 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $0.59 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. 这一偏差可能是因为 SnSe 材料中声子运输的强各向异性^[66]以及 Slack 模型自身存在的局限性. 该模型在推导过程中使用了近似，没有充分考虑微观结构细节. 同时 Slack 模型仅考虑了三声子散射过程，这会高估晶格热导率^[67]. 尽管如此，Slack 模型在热电性能的计算当中被广泛使用^[68-70]，仍能合理呈现晶格热导率的变化趋势. 在此基础上，我们可

以合理地假设在应变作用下的实验晶格热导率与 Slack 模型计算出来的晶格热导率的变化规律是相同的。因此在拉伸应变时晶格热导率将随着应变程度的增加而减小，从而使拉伸应变作用下的实际 ZT 值可能比我们上面估算的值更高。

表 3 在 750 K 应变作用下计算的 SnSe 的杨氏模量 Y 、横向声速 v_t 、纵向声速 v_l 、平均声速 v_m 、泊松比 ν 、Grüneisen 参数 γ 、德拜温度 Θ_D 、声学德拜温度 Θ_a 和晶格热导率 κ_l

Table 3. Young's modulus Y , transverse sound velocity v_t , longitudinal sound velocity v_l , average sound velocity v_m , Poisson's ratio ν , Grüneisen parameter γ , Debye temperature Θ_D , acoustic Debye temperature Θ_a , and lattice thermal conductivity κ_l of SnSe calculated under a strain of 750 K.

Strain/%	Y/GPa	$v_t/\text{km/s}$	$v_l/\text{km/s}$	$v_m/\text{km/s}$	ν	γ	Θ_D/K	Θ_a/K	$\kappa_l/\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
-6	41.36	1.72	2.83	1.90	0.206	1.31	185.58	92.79	1.23
-4	42.03	1.73	2.85	1.92	0.207	1.31	187.02	93.51	1.25
-2	42.02	1.73	2.86	1.91	0.209	1.32	186.87	93.44	1.23
0	41.18	1.71	2.84	1.89	0.214	1.34	184.81	92.40	1.16
2	39.21	1.67	2.79	1.85	0.222	1.37	179.99	90.00	1.01
4	36.24	1.60	2.72	1.77	0.236	1.43	172.48	86.24	0.81
6	31.45	1.48	2.61	1.64	0.264	1.57	159.55	79.78	0.53

4 结 论

通过第一性原理计算结合玻尔兹曼输运理论，系统地研究了-6%至 6%的 b 轴应变对 n 型 SnSe 在 750K 下热电性能的调控机制，并对比了常数弛豫时间近似与非常数弛豫时间近似下的计算结果。这两种方法得到的 PF 随应变的变化规律在定性上相似，但常数弛豫时间近似会高估 PF 及其峰值所对应的载流子浓度区间。研究结果表明， b 轴应变可以使能带收敛，2%和 4%拉伸应变使导

带底最小能量差分别降至 0.00873 eV 和 0.01601 eV，均远小于 750 K 时的热展宽 $2k_B T \approx 0.13$ eV。多个能带协同参与载流子输运，简并度增加使得塞贝克系数提升。基于非常数弛豫时间近似方法的研究结果表明，在拉伸应变作用下 SnSe 的 PF 和 ZT 得到明显地提升，特别是在 4%b 轴拉伸应变作用下其在 a 轴方向和 b 轴方向上的 ZT 值为 3.2 和 1.6，与无应变相比分别提升了 40.07% 和 54.10%。a 轴方向因更高的 PF 和更低的电子热导率， ZT 峰值明显优于 b 轴方向。晶格热导率的计算结果表明，拉伸应变作用下晶格热导率随着应变增加逐渐降低，因此拉伸应变作用下的实际 ZT 值可能比我们估算的更高。 PF_{xx} 和 PF_{yy} 对应的最佳浓度区间分别为 2.1 至 $4.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 与 0.2 至 $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 。 ZT_{xx} 和 ZT_{yy} 对应的最佳浓度区间分别为 2.1 至 $7.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 与 0.84 至 $2.2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 。这些结果表明，为了得到与实验值更接近的预测结果，非常数弛豫时间近似是更好的选择。b 轴拉伸应变是提升 n 型 SnSe 热电性能的有效策略，n 型 SnSe 在 a 轴方向具有更好的发展潜力。

参考文献

- [1] Li S, Tong Z, Bao H 2019 *J. Appl. Phys.* **126** 025111
- [2] Cha J, Zhou C, Lee Y K, Cho S-P, Chung I 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 21645
- [3] Taneja V, Goyal N, Das S, Chandra S, Dutta P, Ravishankar N, Biswas K 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 24716
- [4] Gu W-H, Zhang Y-X, Guo J, Cai J-F, Zhu Y-K, Zheng F, Jin L, Xu J, Feng J, Ge Z-H 2021 *J. Alloys Compd.* **864** 158401
- [5] Shi G, Kioupakis E 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 065103
- [6] Li C, Guo D, Li K, Shao B, Chen D, Ma Y, Sun J 2018 *Phys. E* **97** 392
- [7] Heremans J, Jovovic V, Toberer E, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G 2008 *Science* **321** 554
- [8] Pei Y, Shi X, Lalonde A, Wang H, Chen L, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [9] Biswas K, He J, Blum I, Wu C, Hogan T, Seidman D, Dravid V, Kanatzidis M 2012 *Nature* **489** 414
- [10] Zhao L-D, Lo S-H, Zhang Y, Sun H, Tan G, Uher C, Wolverton C, Dravid V P, Kanatzidis M G 2014 *Nature* **508** 373
- [11] Chang C, Wu M, He D, Pei Y, Wu C, Wu X, Yu H, Zhu F, Wang K, Chen Y, Huang L, Li J, He J, Zhao L 2018 *Science* **360** 778
- [12] Qin B, Wang D, Liu X, Qin Y, Dong J-F, Luo J, Li J-W, Liu W, Tan G, Tang X, Li J-F, He J, Zhao L-D 2021 *Science* **373** 556
- [13] Su L Z, Wang D Y, Wang S N, Qin B C, Wang Y P, Qin Y X, Jin Y, Chang C, Zhao

L D 2022 *Science* **375** 1385

[14] Cao W, Wang Z, Miao L, Shi J, Xiong R 2022 *Energy Environ. Mater.* **6** e12361

[15] Li S, Yin L, Liu Y, Wang X, Chen C, Zhang Q 2023 *J. Mater. Sci. Technol.* **143** 234

[16] Su B, Jiang Y, Zhuang H-L, Han Z, Yu J, Hu H, Li J-W, Li H, He Y-X, Chen L, Wang Z, Li J-F 2025 *Research* **8** 0962

[17] Lee Y, Ahn K, Cha J, Zhou C, Kim H, Choi G, Chae S, Park J, Cho S, Park S, Sung Y, Lee W, Hyeon T, Chung I 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 10887

[18] Ge Z, Song D, Chong X, Zheng F, Jin L, Qian X, Zheng L, Dunin-Borkowski R, Qin P, Feng J, Zhao L 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 9714

[19] Zhao L, Tan G, Hao S, He J, Pei Y, Chi H, Wang H, Gong S, Xu H, Dravid V, Uher C, Snyder G, Wolverton C, Kanatzidis M 2016 *Science* **351** 141

[20] Wei T, Tan G, Zhang X, Wu C, Li J, Dravid V, Snyder G, Kanatzidis M 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 8875

[21] Wei T, Tan G, Wu C, Chang C, Zhao L, Li J, Snyder G, Kanatzidis M 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 053901

[22] Lee Y, Luo Z, Cho S, Kanatzidis M, Chung I 2019 *Joule* **3** 719

[23] Zhang Q, Chere E, Sun J, Cao F, Dahal K, Chen S, Chen G, Ren Z 2015 *Adv. Energy Mater.* **5** 1500360

[24] Wang X, Xu J, Liu G, Fu Y, Liu Z, Tan X, Shao H, Jiang H, Tan T, Jiang J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 083902

[25] Li S, Wang Y, Chen C, Li X, Xue W, Wang X, Zhang Z, Cao F, Sui J, Liu X, Zhang

Q 2018 *Adv. Sci.* **5** 1800598

[26] Li D, Tan X, Xu J, Liu G, Jin M, Shao H, Huang H, Zhang J, Jiang J 2017 *RSC Adv.* **7** 17906

[27] Chang C, Tan Q, Pei Y, Xiao Y, Zhang X, Chen Y, Zheng L, Gong S, Li J, He J, Zhao L 2016 *RSC Adv.* **6** 98216

[28] Kutorasinski K, Wiendlocha B, Kaprzyk S, Tobola J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205201

[29] Yang J, Zhang G, Yang G, Wang C, Wang Y 2015 *J. Alloys Compd.* **644** 615

[30] Yutomo E B, Noor F A, Winata T 2025 *Comput. Theor. Chem.* **1248** 115184

[31] Zhang H, Zhao S, Xia Y, Zhang X, Zhou L, Yang Z 2025 *Materials* **18** 4219

[32] Su L, Hong T, Wang D, Wang S, Qin B, Zhang M, Gao X, Chang C, Zhao L-D 2021 *Mater. Today Phys.* **20** 100452

[33] Lo C-W T, Song S C, Tseng Y-C, Tritt T M, Bogdan J, Mozharivskyj Y 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16** 49442

[34] Hong M, Chen Z G, Yang L, Chasapis T C, Kang S D, Zou Y C, Auchterlonie G J, Kanatzidis M G, Snyder G J, Zou J 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 10713

[35] Lin C C, Lydia R, Yun J H, Lee H S, Rhyee J S 2017 *Chem. Mater.* **29** 5344

[36] Chang C, Wang D, He D, He W, Zhu F, Wang G, He J, Zhao L-D 2019 *Adv. Energy Mater.* **9** 1901334

[37] Zhang Y, Hao S, Zhao L-D, Wolverton C, Zeng Z 2016 *J. Mater. Chem. A* **4** 12073

[38] Qin D, Ge X-J, Ding G-Q, Gao G-Y, Lü J-T 2017 *RSC Adv.* **7** 47243

[39] Lv H, Lu W, Shao D, Lu H, Sun Y 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 4538

[40] Sadeghi S, Zebarjadi M, Esfarjani K 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 7308

- [41] Wu Y, Xu K, Ma C, Chen Y, Lu Z, Zhang H, Fang Z, Zhang R 2019 *Nano Energy* **63** 103870
- [42] Tang G D, Liu J, Zhang J, Li D, Rara K H, Xu R, Lu W Q, Liu J Z, Zhang Y S, Peng Z Z 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 30558
- [43] Lou X, Li S, Chen X, Zhang Q, Deng H, Zhang J, Li D, Zhang X, Zhang Y, Zeng H, Tang G 2021 *ACS Nano* **15** 8204
- [44] Guo D L, Li C H, Yang Q Q, Li K J, Shao B, Chen D M, Ma Y L, Sun J C, Cao X L, Zeng W, Wang Z C, Zhu H E 2020 *Phys. Lett. A* **384** 126002
- [45] Yan J J, Ke F, Liu C L, Wang L, Wang Q L, Zhang J K, Li G H, Han Y H, Ma Y Z, Gao C X 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 5012
- [46] Gonze X, Amadon B, Antonius G, Arnardi F, Baguet L, Beuken J M, Bieder J, Bottin F, Bouchet J, Bousquet E, Brouwer N, Bruneval F, Brunin G, Cavignac T, Charraud J B, Chen W, Côté M, Cottenier S, Denier J, Geneste G, Ghosez P, Giantomassi M, Gillet Y, Gingras O, Hamann D R, Hautier G, He X, Helbig N, Holzwarth N, Jia Y C, Jollet F, Lafargue-Dit-Hauret W, Lejaeghere K, Marques M a L, Martin A, Martins C, Miranda H P C, Naccarato F, Persson K, Petretto G, Planes V, Pouillon Y, Prokhorenko S, Ricci F, Rignanese G M, Romero A H, Schmitt M M, Torrent M, Van Setten M J, Van Troeye B, Verstraete M J, Zerah G, Zwanziger J W 2020 *Comput. Phys. Commun.* **248** 107042
- [47] Gonze X, Amadon B, Anglade P M, Beuken J M, Bottin F, Boulanger P, Bruneval F, Caliste D, Caracas R, Côté M, Deutsch T, Genovese L, Ghosez P, Giantomassi M, Goedecker S, Hamann D R, Hermet P, Jollet F, Jomard G, Leroux S, Mancini M,

Mazevet S, Oliveira M J T, Onida G, Pouillon Y, Rangel T, Rignanese G M, Sangalli D, Shaltaf R, Torrent M, Verstraete M J, Zerah G, Zwanziger J W 2009 *Comput. Phys. Commun.* **180** 2582

[48] Romero A H, Allan D C, Amadon B, Antonius G, Applencourt T, Baguet L, Bieder J, Bottin F, Bouchet J, Bousquet E, Bruneval F, Brunin G, Caliste D, Côté M, Denier J, Dreyer C, Ghosez P, Giantomassi M, Gillet Y, Gingras O, Hamann D R, Hautier G, Jollet F, Jomard G, Martin A, Miranda H P C, Naccarato F, Petretto G, Pike N A, Planes V, Prokhorenko S, Rangel T, Ricci F, Rignanese G M, Royo M, Stengel M, Torrent M, Van Setten M J, Van Troeye B, Verstraete M J, Wiktor J, Zwanziger J W, Gonze X 2020 *J. Chem. Phys.* **152** 124102

[49] Gonze X, Jollet F, Araujo F A, Adams D, Amadon B, Applencourt T, Audouze C, Beuken J M, Bieder J, Bokhanchuk A, Bousquet E, Bruneval F, Caliste D, Côté M, Dahm F, Da Pieve F, Delaveau M, Di Gennaro M, Dorado B, Espejo C, Geneste G, Genovese L, Gerossier A, Giantomassi M, Gillet Y, Hamann D R, He L, Jomard G, Janssen J L, Le Roux S, Levitt A, Lherbier A, Liu F, Lukacevic I, Martin A, Martins C, Oliveira M J T, Poncé S, Pouillon Y, Rangel T, Rignanese G M, Romero A H, Rousseau B, Rubel O, Shukri A A, Stankovski M, Torrent M, Van Setten M J, Van Troeye B, Verstraete M J, Waroquiers D, Wiktor J, Xu B, Zhou A, Zwanziger J W 2016 *Comput. Phys. Commun.* **205** 106

[50] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953

[51] Perdew J P, Yue W 1986 *Phys. Rev. B* **33** 8800

[52] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J,

- Fiolhais C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 6671
- [53] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [54] Madsen G K H, Singh D J 2006 *Comput. Phys. Commun.* **175** 67
- [55] Chaves A S, González-Romero R L, Meléndez J J, Antonelli A 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 900
- [56] Graziosi P, Kumarasinghe C, Neophytou N 2020 *ACS Appl. Energy. Mater.* **3** 5913
- [57] Ganose A M, Park J, Faghaninia A, Woods-Robinson R, Persson K A, Jain A 2021 *Nat. Commun.* **12** 2222
- [58] Ghafari A, Khan W, Janowitz C 2022 *Phys. B* **630** 413668
- [59] Wang F Q, Zhang S, Yu J, Wang Q 2015 *Nanoscale* **7** 15962
- [60] Guo R, Wang X, Kuang Y, Huang B 2015 *Phys. Rev. B* **92** 115202
- [61] González-Romero R L, Antonelli A, Meléndez J J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 12804
- [62] Hu Z-Y, Li K-Y, Lu Y, Huang Y, Shao X-H 2017 *Nanoscale* **9** 16093
- [63] Bruls R, Hintzen H T, Metselaar R 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 126101
- [64] Anderson O L 1963 *J. Phys. Chem. Solids* **24** 909
- [65] Li G, Aydemir U, Wood M, Goddard W A, Zhai P, Zhang Q, Snyder G J 2017 *Chem. Mater.* **29** 2382
- [66] Carrete J, Mingo N, Curtarolo S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 101907
- [67] Zhang P, Jin D, Qin M, Zhang Z H, Liu Y, Wang Z Y, Lu Z H, Xiong R, Shi J 2024 *Phys. Rev. Appl.* **21** 024043
- [68] Jia T, Chen G, Zhang Y 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155206

[69] Duan S, Cui Y, Yi W, Chen X, Yang B, Liu X 2022 *Small* **18** 2204197

[70] Skoug E J, Cain J D, Morelli D T 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 181905

录用稿件，非最终出版稿

Strain-induced multi-conduction band convergence for enhanced thermoelectric performance in n-type SnSe: A first-principles study*

Wang Yu-Ting¹⁾ Wei Wei²⁾ Zhou Kai²⁾[†]

1) (School of Teacher Education, Nanjing University of Information Science and Technology,

Nanjing 210044, China)

2) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and

Technology, Nanjing 210044, China)

Abstract

n-type single-crystal SnSe intrinsically possesses low lattice thermal conductivity and a multi-band electronic structure, while also being environmentally friendly, earth-abundant, and cost-effective. In this work, the effect of b-axis uniaxial strain ranging from -6% to 6% on the thermoelectric properties of n-type SnSe at 750 K is systematically investigated by combining first-principles calculations with Boltzmann transport theory. Both the constant relaxation time approximation (CRTA) and the energy-dependent relaxation time approximation (EDRTA) are employed to calculate the electrical transport parameters. The EDRTA, with its carrier-concentration-dependent relaxation time ($\tau \propto n^{-1/3}$) extracted from experimental data via the Seebeck coefficient calibration method, yields results in better agreement with experiments, as evidenced by a smaller root-mean-square deviation compared with CRTA. CRTA is found to significantly overestimate the power factor (PF) and the corresponding optimal carrier concentration. Within the EDRTA framework, a 2% tensile strain increases the maximum PF along the a-axis (PF_{xx}) from 19.7 to 22.1 $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, corresponding to an 11.9% enhancement, while a 4% tensile strain enhances the maximum PF along the b-axis (PF_{yy}) from 12.0 to 19.0 $\mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$, corresponding to a 58.5% improvement. Band structure analysis reveals that tensile strain induces multi-conduction-band convergence. Under 2% and 4% tensile strains, the minimum energy offsets at the conduction band minimum are reduced to

0.00873 eV and 0.01601 eV, respectively, which are well below the energy convergence criterion $\Delta E < 2k_B T$ (≈ 0.13 eV at 750 K). Such convergence of the conduction bands leads to an increased density-of-states effective mass and an improved Seebeck coefficient. Consequently, under 4% tensile strain, the maximum thermoelectric figure of merit ZT reaches 3.2 along the a-axis and 1.6 along the b-axis, corresponding to 40.07% and 54.10% improvements over the unstrained case, respectively. The lattice thermal conductivity, estimated using the Slack model, decreases gradually with increasing tensile strain, further contributing to the ZT enhancement. This work elucidates the physical mechanism by which b-axis tensile strain improves the thermoelectric performance of n-type SnSe through multi-band convergence, and provides the optimal carrier concentration ranges for PF and ZT under various strain conditions: PF_{xx} peaks at carrier concentrations between 2.1 and $4.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, while ZT_{xx} reaches its maximum in the range of 2.1 to $7.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, offering clear theoretical guidance for experimental optimization of SnSe thermoelectric performance via doping and strain engineering. This study demonstrates that b-axis tensile strain can effectively enhance the thermoelectric performance of n-type SnSe, thereby strengthening its potential for thermoelectric applications.

Keywords: SnSe, strain, thermoelectric performance, first-principles calculations

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11605091).

† Corresponding author. E-mail: kaizhou@aliyun.com