

Effect of Sputtering Time on the Properties of PbTe Thermoelectric Thin Film

Zhiting Geng*, Hongze Li, Jingsong Cui, Haoran He, Minyi Dai, Yuwei Liang

School of Materials, Tsinghua University, Beijing
Email: *qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn, *qhgzt@126.com

Received: May 13th, 2018; accepted: May 27th, 2018; published: Jun. 8th, 2018

Abstract

PbTe is a narrow band gap semiconductor. It has high thermoelectric coefficient of performance, high melting point and good chemical stability. It is the most efficient thermoelectric material in the middle temperature region (500~900 K). At present, the research on improving the thermoelectric properties is mainly focused on Alloying doping, low dimension and preparation of special nanostructures. In this paper, the lead based thermoelectric thin film was prepared by magnetron sputtering, and the Seebeck coefficient of different thin films was measured. Meanwhile, the effect of sputtering time on the thermoelectric properties of the thin films was studied, which provided directions and ideas for the improvement and optimization of magnetron sputtering technology for preparing thermoelectric thin films such as lead telluride.

Keywords

Thermoelectric Materials, PbTe Thin Film, Magnetron Sputtering

溅射时间对碲化铅热电薄膜性能的影响

耿志挺*, 李竑泽, 崔劲松, 何浩然, 戴敏怡, 梁育维

清华大学材料学院, 北京
Email: *qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn, *qhgzt@126.com

收稿日期: 2018年5月13日; 录用日期: 2018年5月27日; 发布日期: 2018年6月8日

摘 要

碲化铅是一种窄带隙半导体, 具有很高的热电性能系数, 较高的熔点和较好的化学稳定性, 在中温区

*通讯作者。

(500~900 K)是效率最高的热电材料。目前,提高其热电性能的研究主要集中在合金化掺杂、低维化及制备特殊纳米结构等方面。本文利用磁控溅射的方法,制备了碲化铅基热电薄膜,测量了不同薄膜的 Seebeck系数。同时研究了溅射时间对薄膜热电性能的影响,为磁控溅射制备碲化铅等热电薄膜的工艺改良和优化提供了方向和思路。

关键词

热电材料, 碲化铅薄膜, 磁控溅射

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 引言

随着现代社会的高速发展,人类对能源的需求不断提升。而与此同时,传统能源——化石燃料正被其他清洁新能源所替代。其中,热电材料因其能够直接将低品位的热能直接转化为高品位的电能而受到极大的关注。热电材料能够利用温差发电是基于塞贝克效应,其发电效率与 ZT 值直接相关,ZT 值越高,发电效率越高。二十世纪三十年代,研究者发现半导体体系中,ZT 值远高于金属体系,因而 Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe 等材料被发现[1]。如今热电材料已经广泛应用在生活中的各个领域。碲化铅作为 IV-VI 族化合物氯化钠型的晶体结构,禁带宽度为 0.31 eV,是一种优良的中温区热电材料[2] [3]。

除对材料本身的改性和优化或寻找新型热电材料之外,从材料和器件的制备工艺角度入手,对现有热电材料的制备工艺加以改善和优化,也有利于提高热电器件的工作效率。碲化铅薄膜的制备方法较多,包括电化学沉积、脉冲激光沉积、分子束外延、磁控溅射等。利用磁控溅射法制备碲化铅薄膜具有制备速率高、生长温度低、生产成本低、成膜面积大等优点,且薄膜厚度可控性和重复性较好,是常用的制备方法之一。因此,本文对磁控溅射的工艺参数,特别是磁控溅射时长,对碲化铅薄膜热电性能的影响进行研究,为磁控溅射制备碲化铅等热电薄膜的工艺改良和优化提供方向和思路。

2. 实验方法

实验中采用碲化铅靶材($\Phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,纯度为 99.99%),在 JGP-450 型高真空磁控溅射仪中以磁控溅射法在单晶硅(111)基片上生长碲化铅薄膜。磁控溅射在高纯氩气(99.999%)气氛下进行,通过调节气体进出流量使氩气气压保持在 0.50 Pa 左右,气压稳定后打开直流电源,功率调节为 40 W,分别进行 5 min、10 min、15 min 和 20 min 磁控溅射,获得不同磁控溅射时长的碲化铅薄膜样品,分别记为 1#、2#、3#和 4#。样品的 X 射线衍射谱数据在日本理学(Rigaku Corporation) X 射线衍射仪上收集,采用波长 $\lambda = 1.54178$ 的 Cu 靶 $K\alpha$ 线作为 X 射线衍射源,工作电压为 40 kV,工作电流为 30 mA,以 $10^\circ/\text{min}$ 的扫描速度在 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 进行连续扫描。样品的 X 射线荧光光谱分析在赛默飞世尔科技(Thermo-Fisher Scientific) ARL TM PERFORMX 连续 X 射线荧光光谱仪上进行,采用 Rh 靶 X 射线管作为 X 射线发射源,工作电压 60 kV,分光晶体选用 LiF200、LiF220 和 Ge111,于真空环境下测试。样品的扫描电子显微分析在日本电子株式会社(JEOL) JSM-7001F 热场发射扫描电子显微镜中进行,由于薄膜样品导电性良好,无需进行喷金或喷碳处理即可放入扫描电子显微镜中进行形貌观察和表征。同时,样品的微区成分元素种类与含量分析利用该扫描电子显微镜的配件英国牛津(Oxford) INCA300 型能谱仪进行。

材料的热电性能可以用热电优值 Z 来衡量, Z 的表达式为:

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率[5][6][7]。然而, 由于薄膜的热导测试装置很复杂, 因此对热电薄膜而言, 人们常常使用功率因子 S 来表达薄膜的热电性能, 本文中样品的热电性能主要以塞贝克系数进行表征。

3. 实验结果与分析

3.1. X 射线衍射分析结果

薄膜样品 4# 的 X 射线衍射谱如图 1 所示, 通过在 ICSD 数据库中进行标准 PDF 卡片检索, 其与岩盐结构碲化铅(Fm-3m)的标准 PDF 卡片一致(图 2), 且表现出明显的(200)、(400)择优取向。这一择优取向的原因在于单晶硅基片的(111)面与岩盐型碲化铅的(200)面的晶格间距比较接近[2]。因此在单晶硅(111)基片上磁控溅射沉积碲化铅薄膜时, 碲化铅薄膜更容易沿(200)晶向生长, 因此除(200)、(400)峰之外的衍射峰均消失不可见。

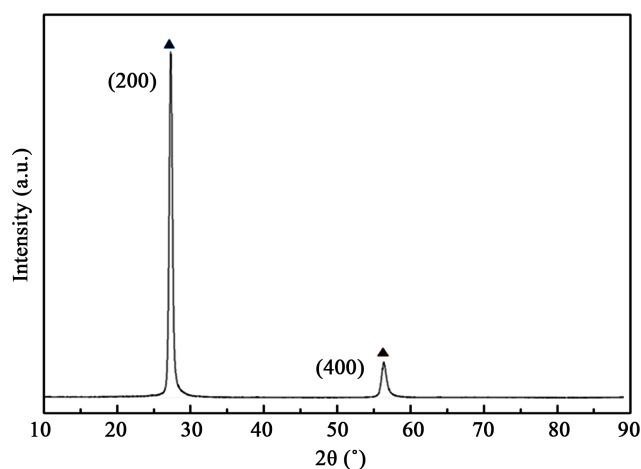


Figure 1. X ray diffraction spectrum of sample 4

图 1. 4#薄膜样品的 X 射线衍射谱

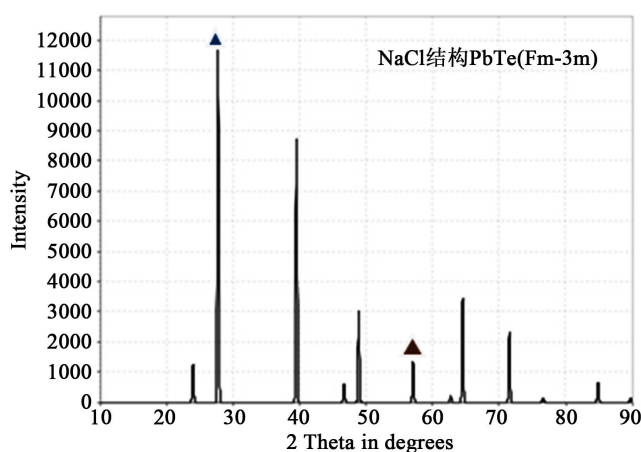


Figure 2. Standard sample of rock salt type lead telluride

图 2. 岩盐型碲化铅标准样品 X 射线衍射谱 [4]

3.2. X 射线荧光光谱分析结果

薄膜样品 3#的 X 射线荧光光谱分析结果如图 3 所示, 经过原子质量的换算后, 发现原子比与 1:1 十分接近, 说明所制备的薄膜成分为碲化铅。不过由于 3#样品薄膜较薄, XRF 的结果中显示含有硅元素, 即基片信息。

3.3. 扫描电子显微分析与能谱分析结果

薄膜样品 2#和 4#的扫描电子显微分析照片如图 4(a)和图 4(b)所示, 可以观察到薄膜样品 2#的表面不平整, 且晶粒较为粗大, 而薄膜样品 4#的表面则较为平整。两个薄膜表面均有颗粒物, 最小的颗粒直径不到 50 nm, 最大的颗粒直径则可达 200 nm, 经能谱分析, 这些颗粒均为碲化铅。两个薄膜样品的扫描电子显微照片指出随着溅射时长的增加, 薄膜样品的表面形貌质量也随之增加, 即薄膜样品的成膜质量更好。

能谱分析还表明: 2#薄膜样品的 EDS 结果中出现了 Si 元素, 而在 4#薄膜样品的 EDS 结果中, 没有出现 Si 元素, 如图 5 所示。这说明溅射 20 min 得到的薄膜更厚。此外, 2#薄膜样品中, Pb 与 Te 原子比为: 40.57 比 41.68, 而 4#薄膜样品中, Pb 与 Te 的原子比为: 50.07 比 49.93, 后者更接近 1:1, 说明 20 min 薄膜的质量和均匀性更好。

Reporting Level Element	> 10 ppm wt%	and wt% >3Est. Err. Est. Error
Pb	63.96	0.29
Te	23.11	0.27
Si	9.15	0.14
Ni	1.61	0.06
Ar	0.774	0.05
Mg	0.745	0.037
K	0.155	0.027
Ca	0.143	0.033
Nb	0.119	0.031
Cr	0.0913	0.027
Fe	0.0807	0.017

Figure 3. X ray fluorescence spectrum analysis of sample 3

图 3. 薄膜样品 3#的 X 射线荧光光谱分析结果

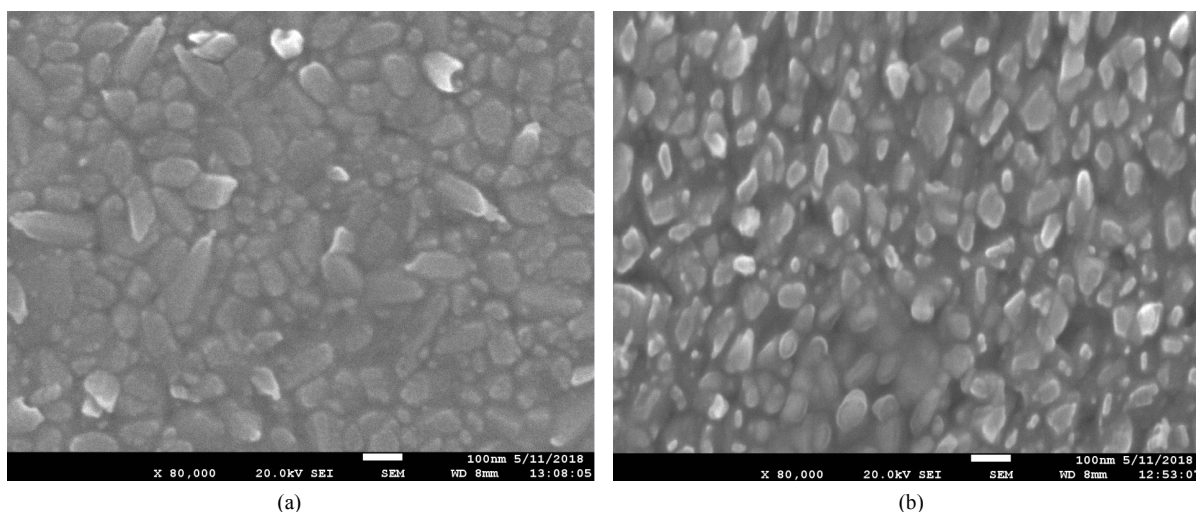


Figure 4. (a) Scanning electron micrograph of film sample 2; (b) Scanning electron micrograph of thin film sample 4

图 4. (a) 薄膜样品 2#的扫描电子显微照片; (b) 薄膜样品 4#的扫描电子显微照片

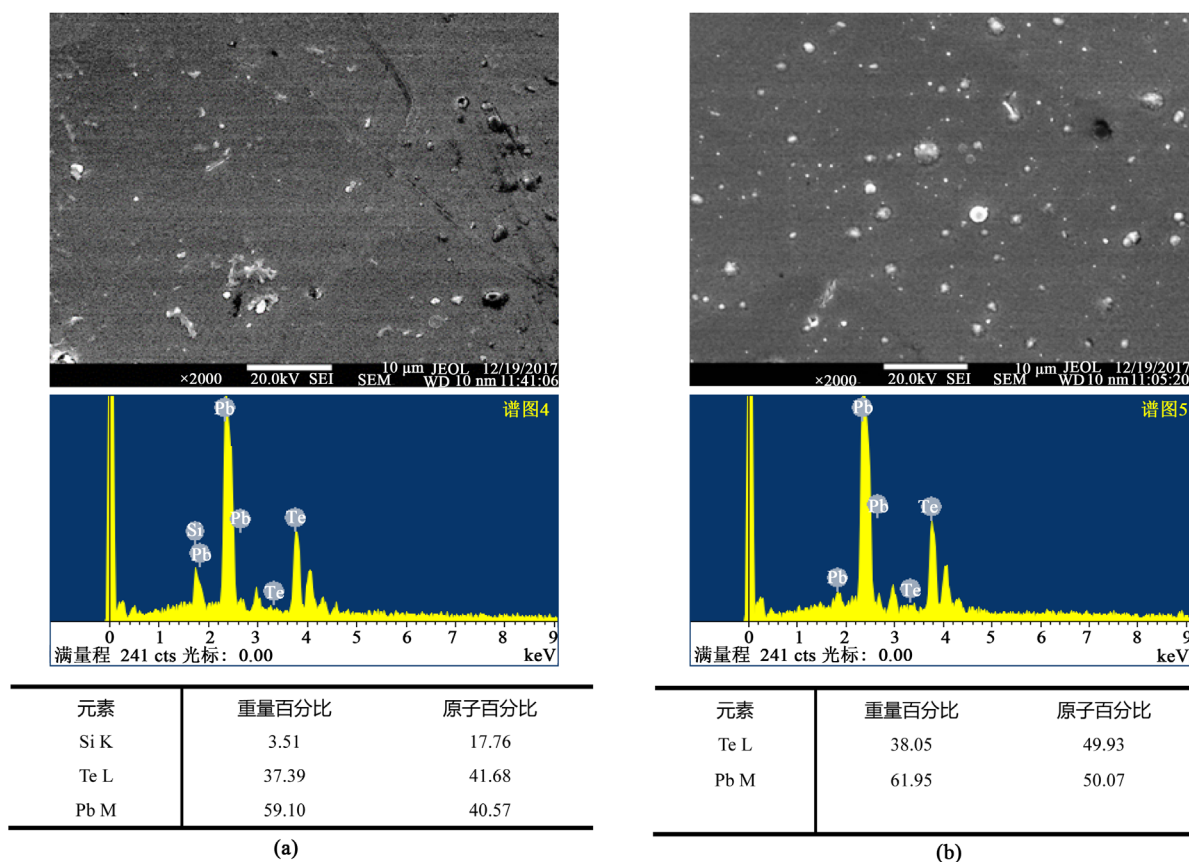


Figure 5. (a) Results of film sample 2 component analysis; (b) Results of film sample 4 component analysis
图 5. (a) 薄膜样品 2# 的微区成分分析结果; (b) 薄膜样品 4# 的微区成分分析结果

3.4. 薄膜样品塞贝克系数测试结果

利用自行搭建的测试平台对薄膜样品的塞贝克系数进行测试, 测试平台原理图如图 6 所示, 测试范围为 297 K 至 397 K, 各测试点温度为冷热端温度均值。测试中冷热端温差小于 10 K, 可以公式 $S = \Delta V / \Delta T$ 进行塞贝克系数的近似计算。

薄膜样品塞贝克系数随温度变化的曲线如图 7 所示。其中 1# 薄膜样品由于膜太薄质量差, 在几乎没有热电效应的情况下, 探针与薄膜间接触不良、界面电阻大、薄膜表面并非等势体, 造成测量数据变化很大, 因此, 5 min 时的热电性能测量数据没有实际意义, 不记录曲线。而从图 7 所示的 10 min, 15 min, 20 min 的测试结果来看, 所得到的薄膜的 Seebeck 系数均为正值且随温度上升, 即薄膜样品 2#、3#、4# 的塞贝克系数均为正值, 因此三个薄膜样品均为 P 型热电材料。比较三条曲线可知, 随着溅射时长延长, 膜的质量提升, 相应塞贝克系数也有提升, 而随着温度升高, 塞贝克系数也有所提高, 这与碲化铅热电优值在中温区(500~900 K)达到最高值的特征相吻合。塞贝克系数随温度变化曲线中的异常波动原因来自于自搭塞贝克系数测试平台, 测试平台中的探针为弹性探针, 靠弹性使探针末端与薄膜保持接触, 因此加热过程中的扰动会导致曲线波动。且这种扰动与探针与薄膜的接触质量有关, 即与薄膜的表面质量和均匀性有关, 因此随着溅射时长增加, 成膜质量增加, 曲线中波动也相应减弱。

4. 结论

用磁控溅射法在单晶硅(111)基片上生长的碲化铅薄膜具有明显的(200)方向择优取向, 且成膜质量、

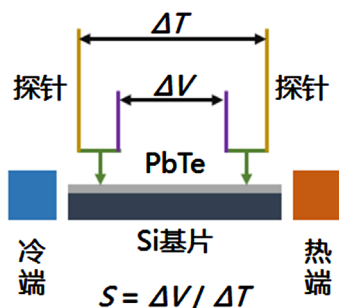


Figure 6. The Seebeck coefficient test platform principle diagram
图 6. 塞贝克系数测试平台原理图示

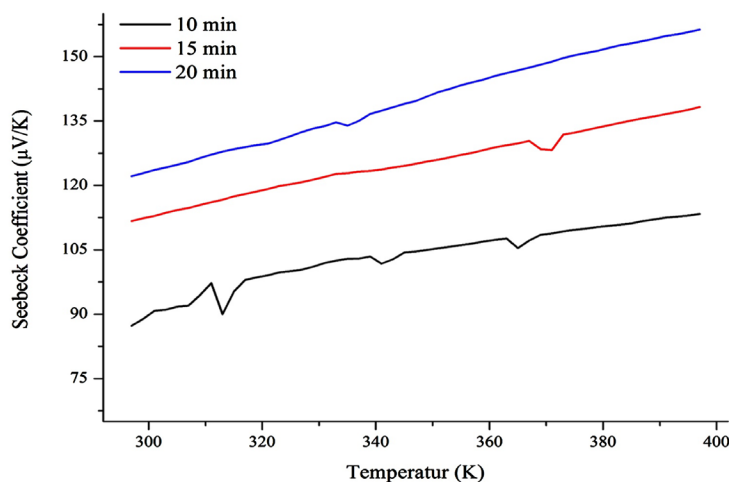


Figure 7. The Seebeck coefficient and temperature curve of the films with different sputtering time
图 7. 不同溅射时间得到的薄膜的塞贝克系数-温度曲线

膜厚和热电性能均随着溅射时长的增加而增加。从实验结果可以看出，溅射时间为 20 min 的薄膜热电性能较优。因此，在利用磁控溅射法制备碲化铅等热电薄膜时，应适当延长溅射时间以改善成膜质量，提高薄膜的热电性能。

基金项目

清华大学实践教学教改研究项目(ZY01-2)。

参考文献

- [1] 郭凯, 骆军, 赵景泰. 热电材料的基本原理、关键问题及研究进展[J]. 自然杂志, 2015, 37(3): 175-187.
- [2] 隋明晓. 磁控溅射 PbTe 纳米材料的制备、表征及特性研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东师范大学, 2010.
- [3] Guruswamy, S. (1998) Epitaxial Growth of PbTe Film on Si Substrate. *Journal of Materials Science Letters*, **17**, 1145-1147. <https://doi.org/10.1023/A:1006652604425>
- [4] Li, Y., Lin, C., Li, H., et al. (2013) Phase Transitions in PbTe under Quasi-Hydrostatic Pressure up to 50 GPa. *High Pressure Research*, **33**, 713-719. <https://doi.org/10.1080/08957959.2013.848278>
- [5] 况学成, 宁小荣. 热电材料的研究现状及发展趋势[J]. 佛山陶瓷, 2008, 18(6): 34-40.
- [6] Snyder, G.J. and Toberer, E.S. (2008) Complex Thermoelectric Materials. *Nature Materials*, **7**, 106. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [7] Mu, W. (2009) Fabrication of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Thin Films and Study the Performances. National University of Defense Technology, Hunan.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2160-7613，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：ms@hanspub.org