

Ordered Nanopillar Array Structure and Enhanced Thermoelectric Property of Bi_2Te_3 Film

Hui Li*, Cong Li, Xiaobiao Liu, Ze Tang, Ming Tan#

College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou Henan
Email: tanming912@163.com, #tanming912@henau.edu.cn

Received: Feb. 25th, 2020; accepted: Mar. 12th, 2020; published: Mar. 19th, 2020

Abstract

In this paper, it is found that the ordered nanopillar array structure can greatly enhance the thermoelectric property of materials. The ordered Bi_2Te_3 nanopillar array was successfully achieved by vacuum coating. The composition and the microstructure of the films are studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy. The in-plane thermoelectric properties, i.e., electrical conductivity and Seebeck coefficient and thermal conductivity of the films were measured. It shows that a preferential (0 1 5) growth and $ZT=1.06$ are obtained at room temperature in the nanopillar array. The novel ordered lattice planes and interfaces can favorably influence the carrier mobility. Lots of interfaces and grain boundaries will block the transport of phonon, hence decreasing the thermal conductivity and increasing thermoelectric property. Introduction of such ordered nanopillar array structure into films is therefore a very promising approach.

Keywords

Bi_2Te_3 , Nanopillar Array, Ordered Structure, Thermoelectric Property

有序 Bi_2Te_3 纳米柱阵列结构及其热电性能研究

李辉*, 李聪, 刘小标, 唐泽, 谭明#

河南农业大学理学院, 河南 郑州
Email: tanming912@163.com, #tanming912@henau.edu.cn

收稿日期: 2020年2月25日; 录用日期: 2020年3月12日; 发布日期: 2020年3月19日

*第一作者。
#通讯作者。

摘要

本文研究发现有序纳米柱阵列结构能大幅提升热电材料的性能。在此,利用真空镀膜成功制备了有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜。利用电子衍射与扫描电镜等对材料的成分与结构进行了检测,并对材料的电导与Seebeck系数以及热导等性能进行了测试。结果表明它具有(0 1 5)晶面高度择优生长, ZT 值在室温高达1.06。有序的晶面或界面对提高载流子迁移率有贡献,而这些大量的边界或界面以及晶界可以增加声子的散射,降低热导,从而大幅提升了材料的热电性能。因此,纳米柱阵列结构的引入是提升热电材料性能的十分有效途径。

关键词

Bi_2Te_3 , 纳米柱阵列, 有序结构, 热电性能

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

热电半导体材料具有 Seebeck 效应和 Peltier 效应,它能够实现热能与电能相互转换,当直流电通过两种不同半导体材料串联成的电偶时,在电偶的两端即可分别吸收热量和放出热量,对热端实现制冷。它是一种新型的主动热控技术:在通电情况下,它既可以进行快速、高效的主动制冷,又可改变电流方向,实现致冷和加热转换;在存在温差时,可利用余热进行发电。热电器件的众多优点早已引起人们的关注 [1] [2]。遗憾的是现在的热电器件效率比较低,因而到目前为止,热电器件还没有得到广泛的应用。热电效率可用品质因子 (figure of merit) ZT ($ZT = T\sigma S^2/\kappa$, T 为温度、 σ 是电导率、 κ 为热导率、 S 是 Seebeck 系数)来衡量, ZT 代表了热电材料的一种特性,决定了器件所能达到的最大功率 [3] [4]。碲化铋 (Bi_2Te_3) 系列半导体材料是目前在室温附近具有最好性能的热电材料,其商用块体材料 ZT 在 0.8 左右,尽管最近取得了一些进展,但一直未能实现性能突破, ZT 值一般仅只在 1.0 左右。热电理论、实验研究表明:热电材料的特殊结构化可望大幅提高材料的热电优值。最近, Biswas 等人报道了特殊低维纳米结构能使材料的热导极大降低,以致达到理论极限最小值 [5]。另外, Mu 等人最近也报道了热电材料因具有择优生长晶面,导致其电导大幅提升 [6]。我们的研究也表明有序纳米结构阵列化使得热电材料的 Seebeck 系数极大提高而又能降低热导 [7] [8] [9]。这都是实现热电材料性能大幅提升的有效途径。因此通过协同调控生长晶面与纳米柱阵列结构,有望大幅提升现有热电材料性能,即低维纳米柱结构能提高费米能附近的电子态密度而提升 Bi_2Te_3 系列材料的 Seebeck 系数 [10]; 晶面择优取向,同时纳米柱结构可以增加材料的面体比而改善其表面态,有益于这类拓扑绝缘体结构材料的电子传输 [11],改善材料的电导;纳米柱阵列结构有利声子散射,即大大增加界面、晶界、缺陷提高声子散射率 [5] [12],导致极大地降低材料的热导。所以,有序生长纳米柱阵列结构是实现 Bi_2Te_3 系列热电材料性能突破的重要途径。

2. 实验

本文中有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的制备是在 HQ-VEC-I 型蒸发镀膜机 (海康创业科技有限公司) 上进行。先将 Bi_2Te_3 单质放入真空室的钨舟中。石英玻璃基底在使用前,需在丙酮、无水乙醇和

去离子水中分别超声清洗 10 分钟, 基底超声清洗洁净后用高纯氮气吹干, 并迅速装在沉积板上, 随即把沉积板放置在镀膜机真空室的样品台上, 调节沉积板与样品台的距离 7 cm。封上真空室, 向真空室充入氮气 5 分钟后停止, 并抽真空室的真空度至 2.0×10^{-5} Pa。基底温度分别设置为 250°C 与 200°C , 开启蒸发电流 165 A 和 155 A 分别为制备有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜。

通过 X 射线衍射(XRD, 日本理学电机株式会社, Rigaku D/MAX 2200 PC)对 Bi_2Te_3 薄膜的物相表征, 仪器所用 X 射线源为铜靶, 激发波长 $\lambda = 0.154056$ nm。薄膜表面和断面形貌以及内部结构观察通过扫描电子显微镜(SEM, 日本 HITACHI 公司, S-4800), 不同区域的成分通过能谱仪(EDS)确定。薄膜平面方向的 Seebeck 系数和电导率采用标准四端子法于 He 气氛下利用 ZEM-3 (日本 ULVAC Riko 公司)同时测量。薄膜的面内方向的热导率利用激光法在室温进行检测(日本 ULVAC Riko 公司)。采用 Vander Pauw 法通过 Hall 效应测试仪(韩国 ECOPIA 公司, HMS-3000)对薄膜 Hall 系数、载流子浓度与迁移率等参数进行测量。

3. 结果与讨论

图 1(a)是根据 Vestal 软件建立的典型 Bi_2Te_3 晶体结构示意图, 晶胞中(0 1 5)面是相互平行以致能形成堆叠层在 Bi_2Te_3 晶体中。另由于(0 1 5)晶面具有较高的表面原子密度与较低的表面自由能, 因此一般(0 1 5)晶面是 Bi_2Te_3 体系的择优生长晶面。而且这样一种层状结构能导致它的载流子与声子传输沿面内与面外具有较强的各向异性[13]。真空蒸发镀膜沉积 Bi_2Te_3 薄膜的光学照片如图 1(b)所示, 这暗示了 Bi_2Te_3 薄膜能用此种方法大规模生长, 这为加工成热电器件与工业生产提供了有力技术保障。

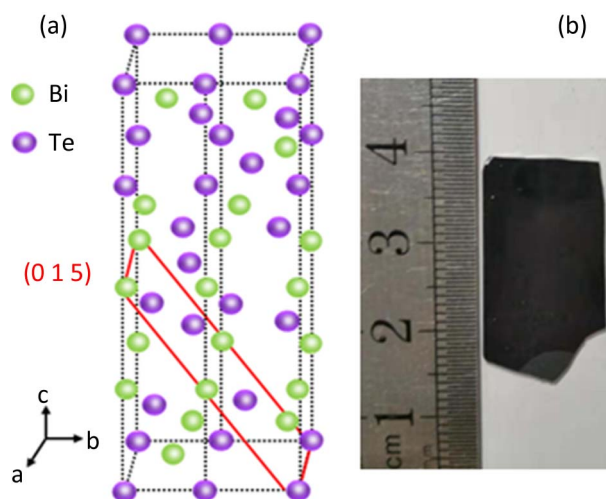


Figure 1. (a) Schematic crystal structure of Bi_2Te_3 and (b) an optical image of as-deposited Bi_2Te_3 film

图 1. (a) Bi_2Te_3 晶体结构示意图和(b)沉积 Bi_2Te_3 薄膜的光学照片

图 2 是有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的 X 射线衍射, 对于 Bi_2Te_3 膜, 所有的 XRD 峰与 Bi_2Te_3 标准谱图(JCPDS 15-0863)非常一致。这些峰的强度与尖锐表明 Bi_2Te_3 膜高度结晶, 也同时揭露其具有单一相, 且衍射峰宽化暗示两种薄膜是具有典型的低维结构的晶体。当与标准卡相比, Bi_2Te_3 (0 1 5)峰($2\theta = 27.16^{\circ}$)的强度是显著的强, 暗示了此两种 Bi_2Te_3 膜择优且沿(0 1 5)取向生长, 尤其是有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜沿(0 1 5)晶面高度择优。另外, Bi_2Te_3 (1 0 10)峰的强度也较明显在这两种薄膜中。晶面择优生长这是主要由于(0 1 5)晶面具有较高的表面原子密度与较低的表面自由能。此外, Bi_2Te_3 薄膜在生长过程

中不必外延生长与 SiO_2 基底面, Bi_2Te_3 的原子与非晶的 SiO_2 基底原子之间相互作用能局部阻碍形成完好的有序晶体。但具有热动力择优的 $[0\ 1\ 5]$ 取向的晶体形核能生长。因此, 在适当的沉积温度 250°C 与 $165\ \text{A}$ 蒸发电流等参数条件下, 往往更易于 $[0\ 1\ 5]$ 择优取向生长。我们注意到在与块体 Bi_2Te_3 标准谱图相比, Bi_2Te_3 膜的 $(0\ 1\ 5)$ 峰稍微的向低角偏移, 这是可能因为低维纳米颗粒表面效应导致晶格膨胀。表面效应[14]说明纳米薄膜的平均的键长要比块体的大, 在纳米薄膜中的原子间平均相互作用更弱。这种高度择优定向生长的纳米结构对薄膜的热电有着非常重要的积极作用。

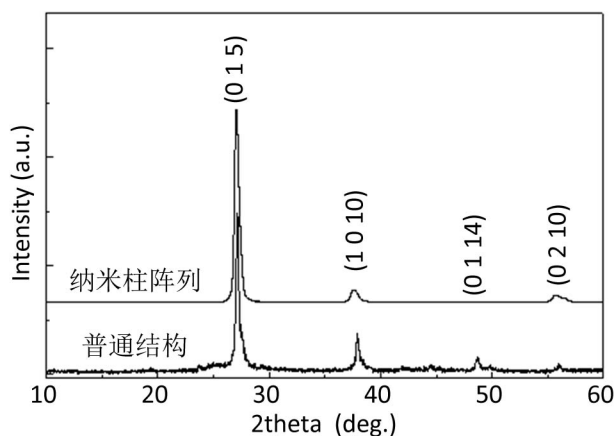
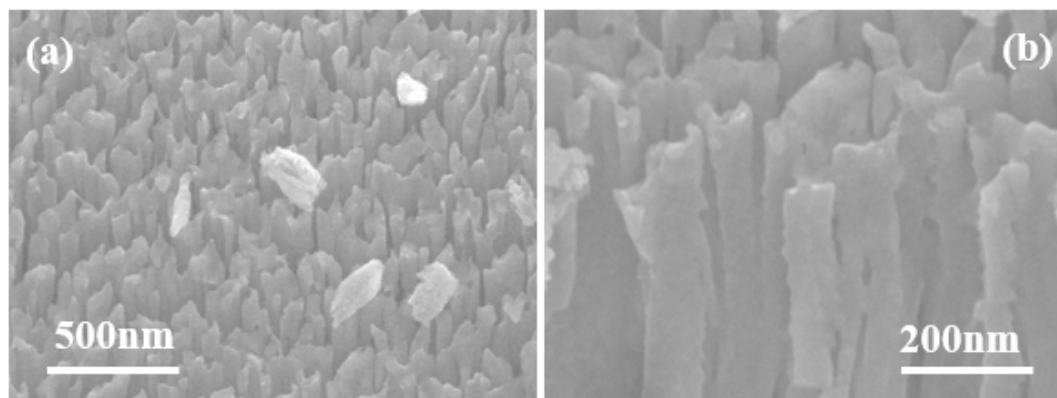


Figure 2. XRD patterns of ordered nanopillar array and ordinary Bi_2Te_3 films

图 2. 有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的 X 射线衍射

有序纳米柱阵列结构清晰的展现在图 3(a)~(b)中的 SEM, 从表面看(图 3a), 薄膜是由柱阵列构成, 在柱阵列间存在一些空隙, 但相邻的柱在一定程度上是紧密地相互接触, 这保证了载流子在膜面内的运输。从膜的断面来看(图 3b), 大量的 Bi_2Te_3 纳米柱致密且垂直生长, 沿着它们的择优生长方向生长, 在 Bi_2Te_3 柱阵列里的纳米柱尺寸均匀, 其直径估计在 $15\sim 40\ \text{nm}$ (图 3b), 大量的细纳米柱致密生长说明了有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜中存在许多界面。这种界面有利于声子散射, 降低面内热导, 提升材料的热电性能。从图 3 看出, 通过控制生长参数, 膜的微结构会发生明显的改变, 当基底温度降到 200°C 以及蒸发电流变小到 $155\ \text{A}$ 时, 普通结构 Bi_2Te_3 膜获得, 在图 3c 和 3(d)显然可知该膜是由无序的纳米颗粒堆积而成, 颗粒的尺寸在 $20\sim 80\ \text{nm}$ 。普通结构 Bi_2Te_3 膜的 $(0\ 1\ 5)$ 峰不是太强, 而有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜沿 $(0\ 1\ 5)$ 晶面高度择优(图 2), 这表明 $[0\ 1\ 5]$ 方向的择优生长是形成有序纳米柱阵列的本质原因。



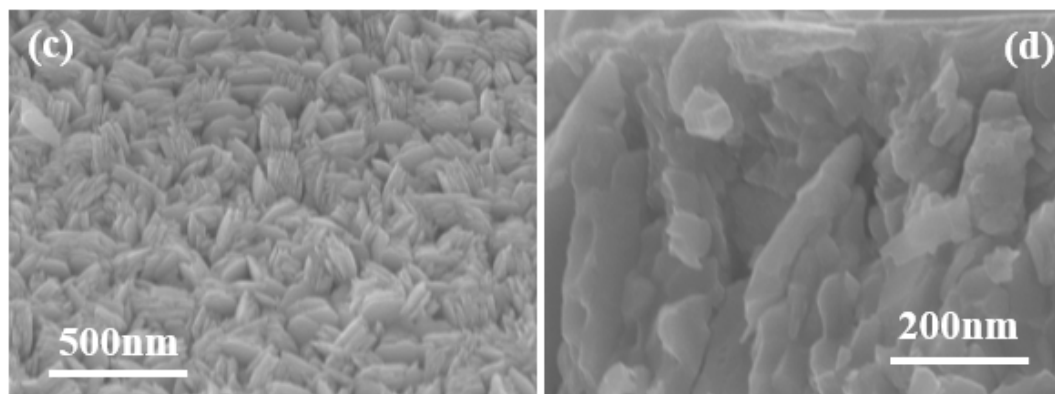


Figure 3. SEM images of (a) (b) ordered nanopillar array and (c) (d) ordinary Bi_2Te_3 films with (a) (c) surface view and (b) (d) cross-sectional view

图 3. (a) (b)有序纳米柱阵列与(c) (d)普通结构 Bi_2Te_3 薄膜在(a) (c)表面与(b) (d)断面的扫描

有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的电导在温度 $30^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 情况如图 4(a)所示, 暗示这是典型的半导体行为。从图可知, 有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜的电导低于普通结构的电导, 这可能由于纳米柱边界/界面势垒散射和声子散射以及较低的载流子浓度统治影响其输运性能。但是它的最大电导可达 $6.7 \times 10^4 \text{ S m}^{-1}$ 在温度 200°C , 有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜中短的电子自由程暗示载流子传输将不会遭受太多的界面或边界的散射。因此, 电子仍然可以较容易的穿越(0 1 5)面择优的有序柱阵列。有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的 Seebeck 系数测试结果是负值, 表现为 n 型半导体(图 4(b)), 有序纳米柱阵列的 Seebeck 系数绝对值一直减小随着温度的升高。有序纳米柱阵列 Bi_2Te_3 薄膜的 Seebeck 系数最大值是 $219 \mu\text{V K}^{-1}$ 在 25°C , 高于我们的普通结构膜的以及那些前面报道了的 Bi_2Te_3 体系材料的结果[15] [16], 在有序纳米柱阵列 Bi_2Te_3 薄膜中这种对 Seebeck 系数的提高, 是因为该膜由大量的细纳米柱组成, 所以认为这联系着量子尺寸效应, 增加了费米能与载流子的平均移动能[17]或者由于带电粒子被捕获在晶粒边界区域与纳米柱的表面悬挂键处而紧密联系着能量过滤效应[18]。图 4(c)是由电导与 Seebeck 系数计算获得的薄膜内功率因子, 有序纳米柱阵列膜的最高功率因子是 $2.45 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 在 101°C , 这相比于普通结构膜, 独特结构的有序纳米柱阵列膜表现出非常优异的性能。这可能主要是由于量子局限效应和载流子过滤效应以及高择优(0 1 5)晶面构建一条相对优化的途径为载流子传输。

有序纳米柱阵列 Bi_2Te_3 薄膜的热导测试得 $0.68 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (见表 1), 这结果比普通结构的热导($0.97 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)与报道的值[19] [20]要低。这归功于独特的新颖结构, 因为纳米柱阵列存在大量的边界或界面以及晶界可以增加声子的散射。根据电导率、热导率和 Seebeck 系数在室温下情况计算有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的材料 ZT 值分别为 1.06 和 0.18, 明显可知纳米柱阵列结构大幅提升了材料的热电性能。因此, 纳米柱阵列结构的引入是提升热电材料的非常有效途径。为了进一步了解这些热电膜的输运性能, 在室温下我们对其进行霍尔效应测试, 对有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的载流子浓度与迁移率研究。从表 1 中得知, 载流子浓度与迁移率在有序纳米柱阵列与普通结构膜中存在非常大的差异。考虑到材料成分容易影响材料的载流子浓度, 所以, 我们首先对材料的成分进行了 EDS 测试分析, 发现两者的成分非常近似, 非常接近原蒸发材料。从而可知普通结构膜的相对高的载流子浓度是由于大量缺陷的形成, 导致其很高的电导, 但高的载流子浓度对 Seebeck 系数值有负的影响, 减小膜的功率因子, 同时, 高的载流子浓度也会导致高的热导, 使得材料性能较差。有序纳米柱阵列 Bi_2Te_3 薄膜的具有很高的迁移率 $121 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 非常有利提升材料的功率因子, 这是由于致密的有序柱状阵列对载流子输运有利的事实, 也就是说有序的晶面或界面对提高载流子迁移率有贡献。但另一面由于有序纳米柱阵列结构存在大量的边界或界面以及晶界可以增加声子的散射, 降低热导, 提升材料 ZT 值。

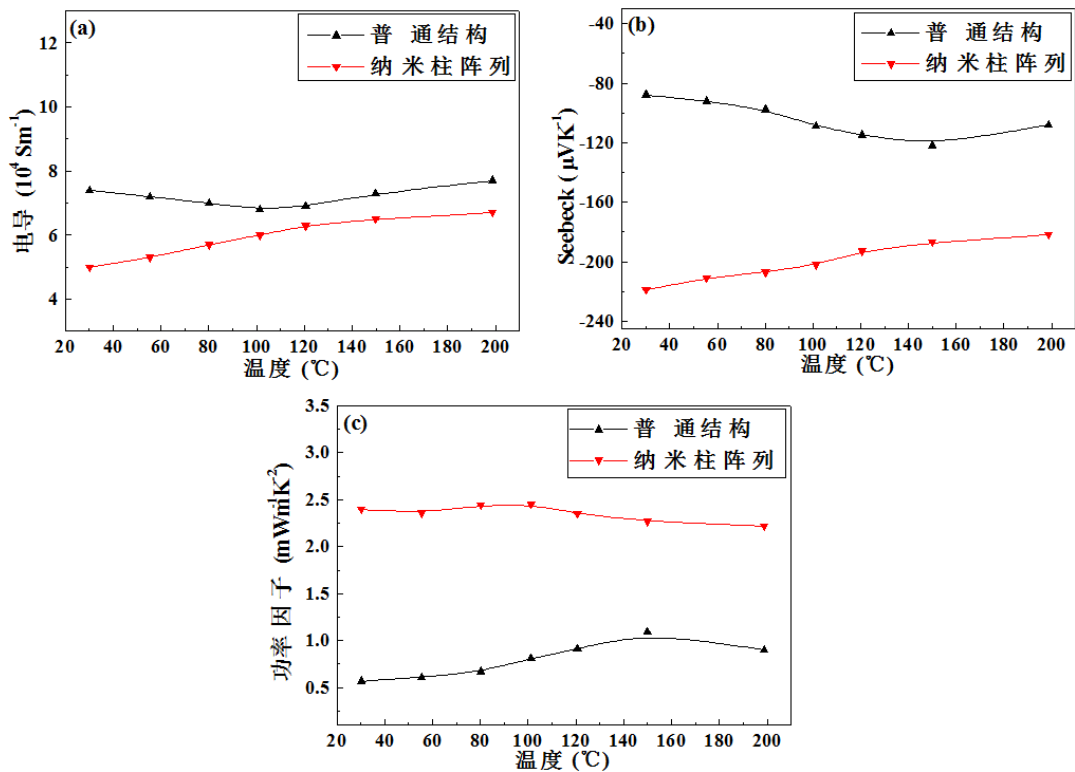


Figure 4. (a) Electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, and (c) power factor of ordered nanopillar array and ordinary Bi_2Te_3 films as a function of temperature

图 4. 有序纳米柱阵列与普通结构 Bi_2Te_3 薄膜的(a)电导, (b) Seebeck 系数, 和(c)功率因子随温度的变化

Table 1. Transport properties and compositions of the Bi_2Te_3 films measured at room temperature

表 1. 在室温下测试 Bi_2Te_3 薄膜的运输性能与成分

| Bi_2Te_3 薄膜 | 电子浓度($10^{19}/\text{cm}^3$) | 电子迁移率($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) | 电导(10^4 S/m) | Seebeck ($\mu\text{V/K}$) | 热导($\text{W/m}\cdot\text{K}$) | Bi/Te 原子比 |
|-----------------------------|-------------------------------|--|--------------------------|-----------------------------|---------------------------------|-----------|
| 纳米柱阵列 | -2.6 | 121 | 5 | -219 | 0.68 | 40.5/59.5 |
| 普通结构 | -6.8 | 69 | 7.4 | -88 | 0.97 | 40.2/59.8 |

4. 结论

采用真空镀膜成功制备了有序纳米柱阵列结构 Bi_2Te_3 薄膜, 它具有(0 1 5)晶面高度择优生长, 它的 Seebeck 系数最大值是 $219 \mu\text{V K}^{-1}$ 在 25°C , 它有相对高的功率因子与十分低的热导, ZT 值在室温是 1.06。有序的晶面或界面对提高载流子迁移率有贡献, 但这些大量的边界或界面以及晶界可以增加声子的散射, 降低热导, 从而大幅提升了材料的热电性能。因此, 纳米柱阵列结构的引入是提升热电材料性能的十分有效途径。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(批准号: 61474082), 河南农业大学拔尖人才引进专项(批准号: 20190703 Y00005), 河南省科技攻关项目。

参考文献

- [1] Aseginolaza, U., Bianco, R., Monacelli, L., *et al.* (2019) Phonon Collapse and Second-Order Phase Transition in Ther-

- moelectric SnSe. *Physical Review Letters*, **122**, Article ID: 075901. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.075901>
- [2] Qin, B.C., Wang, D.Y., He, W.K., *et al.* (2019) Realizing High Thermoelectric Performance in p-Type SnSe through Crystal Structure Modification. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 1141-1149. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12450>
- [3] Zhao, L.D., Tan, G., Hao, S., *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>
- [4] Cecchi, S., Dragoni, D., Kriegner, D., *et al.* (2019) Interplay between Structural and Thermoelectric Properties in Epitaxial $\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_3$ Alloys. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1805184. <https://doi.org/10.1002/adfm.201805184>
- [5] Biswas, K., He, J., Blun, I.D., *et al.* (2012) High-Performance Bulk Thermoelectric with All-Hierarchical Architectures. *Nature*, **489**, 414-418. <https://doi.org/10.1038/nature11439>
- [6] Mu, X., Zhou, H.Y., He, D.Q., *et al.* (2017) Enhanced Electrical Properties of Stoichiometric $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Film with High-Crystallinity via Layer-by-Layer *In-Situ* Growth. *Nano Energy*, **33**, 55-64. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.013>
- [7] Tan, M., Hao, Y.M., Deng, Y., *et al.* (2018) High Thermoelectric Properties of $(\text{Sb,Bi})_2\text{Te}_3$ Nanowire Arrays by Tilt-Structure Engineering. *Applied Surface Science*, **443**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.193>
- [8] Tan, M., Deng, Y. and Wang, Y. (2014) Ordered Structure and High Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ Nanowire Array. *Nano Energy*, **3**, 144-151. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.07.009>
- [9] Tan, M., Liu, W.D., Shi, X.L., *et al.* (2019) Anisotropy Control Induced Unique Anisotropic Thermoelectric Performance in n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Thin Film. *Small Methods*, **3**, Article ID: 190058. <https://doi.org/10.1002/smt.201900582>
- [10] Hicks, L.D. and Dresselhaus, M.S. (1993) Thermoelectric Figure of Merit of a One-Dimensional Conductor. *Physical Review B*, **47**, Article ID: 16631. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.16631>
- [11] Hamdou, B., Kimling, J., Dorn, A., *et al.* (2013) Thermoelectric Characterization of Bismuth Telluride Nanowires, Synthesized via Catalytic Growth and Post-Annealing. *Advanced Materials*, **25**, 239-244. <https://doi.org/10.1002/adma.201202474>
- [12] Venkatasubramanian, R., Siivola, E., Colpitts, T., *et al.* (2001) Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room Temperature Figures of Merit. *Nature*, **413**, 597-599. <https://doi.org/10.1038/35098012>
- [13] Zhu, T., Hu, L., Zhao, X., *et al.* (2016) New Insights into Intrinsic Point Defects in V_2VI_3 Thermoelectric Materials. *Advanced Science*, **3**, Article ID: 1600004. <https://doi.org/10.1002/advs.201600004>
- [14] Tong, Y., Yi, F.J., Liu, L.S., *et al.* (2010) Molecular Dynamics Study of Mechanical Properties of Bismuth Telluride Nanofilm. *Physica B*, **405**, 3190-3194. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.04.038>
- [15] Liu, D.M., Li, X.Z., Botti, S., *et al.* (2017) Anisotropic Layered Bi_2Te_3 - In_2Te_3 Composites: Control of Interface Density for Tuning of Thermoelectric Properties. *Scientific Reports*, **7**, Article No. 43611. <https://doi.org/10.1038/srep43611>
- [16] Hyun, C.M., Choi, J.H., Lee, S.W., *et al.* (2019) Synthesis of Bi_2Te_3 Single Crystals with Lateral Size up to Tens of Micrometers by Vapor Transport and Its Potential for Thermoelectric Applications. *Crystal Growth & Design*, **19**, 2024-2029. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01931>
- [17] Wang, R.Y., Feser, J.P., Lee, J.S., *et al.* (2008) Enhanced Thermopower in PbSe Nanocrystal Quantum Dot Superlattices. *Nano Letters*, **8**, 2283-2288. <https://doi.org/10.1021/nl8009704>
- [18] Martin, J., Wang, L., Chen, L., *et al.* (2009) Enhanced Seebeck Coefficient through Energy-Barrier Scattering in PbTe Nanocomposites. *Physical Review B*, **79**, 115311-115316. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.115311>
- [19] Ma, Y., Hao, Q., Poudel, B., *et al.* (2008) Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks. *Nano Letters*, **8**, 2580-2584. <https://doi.org/10.1021/nl8009928>
- [20] Kim, E.B., Dharmiah, P. and Lee, K.H. (2019) Enhanced Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ Composites with *In-Situ* Formed Senarmontite Sb_2O_3 Nanophase. *Journal of Alloys and Compounds*, **777**, 703-711. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.408>