

Fabrication of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric Thin Films and Study on the Properties

Kaiyang Wang, Zhiting Geng*, Hansheng Qiao, Tan Li, Wenling Ruan

School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing
Email: *qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Oct. 12th, 2017; accepted: Oct. 23rd, 2017; published: Oct. 31st, 2017

Abstract

Thermoelectric material can realize the direct conversion of heat energy and electric energy. It is a kind of energy material without noise pollution, no harmful substance emission, long life and high reliability. As one of the most efficient thermoelectric materials at room temperature, Bi₂Te₃ has shown great potential for commercializing. Bi₂Te₃ thin films have been prepared by RF magnetron sputtering. The effect of sputtering time and substrate temperature on the thermoelectric properties of the films has been investigated. The phase, crystallization and surface conditions of the films were characterized by XRD and SEM, and the stoichiometry of the films was analyzed by EDS. Meanwhile, the Seebeck coefficient and electrical conductivity near room temperature films were determined, and in order to measure the thermoelectric properties under different process parameters for thin film, power factor was calculated. Finally, the sputtering time of 10 min film has the highest power factor.

Keywords

Thermoelectric Material, Magnetron Sputtering, Thin Film, Bi₂Te₃

碲化铋基热电薄膜的制备及性能研究

王凯扬, 耿志挺*, 乔汉森, 李坦, 阮文灵

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

收稿日期: 2017年10月12日; 录用日期: 2017年10月23日; 发布日期: 2017年10月31日

*通讯作者。

摘要

热电材料可以实现热能与电能直接转化，是一种无噪声污染、无有害物质排放、寿命长、可靠性高的能源材料。碲化铋基热电材料为室温区段性能最好的材料之一，具有巨大的应用潜力。本文利用射频磁控溅射法制备了碲化铋基热电薄膜，研究了溅射时间以及磁控溅射过程的衬底温度对薄膜热电性能的影响。利用XRD与SEM表征了薄膜的相、结晶情况以及表面情况，利用EDS分析了薄膜的化学计量比。同时测定了室温附近薄膜的塞贝克系数与电导率，计算了功率因子用以衡量不同工艺参数下薄膜的热电性能。从功率因子的计算结果可以看出，溅射时间为10 min的薄膜热电性能较优。

关键词

热电材料，磁控溅射，薄膜，碲化铋

Copyright © 2017 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

热电器件是一种利用半导体材料的塞贝克(Seebeck)效应和帕尔帖效应(Peltier)实现热能和电能直接相互转换的技术[1]。具体可以分为热电发热器件和热电制冷器件。热电发电器件是根据塞贝克效应制造的能把热能直接转换成电能的一种元件，其工作原理如图1(a)所示，n型半导体的传输方式是以电子为主，载流子在高温端浓度高，向浓度低的低温端扩散，由此便在低温端聚集了大量电子而形成半导体的负极，在高温端剩下大量空穴而成为正极，此形成一个温差热电动势。p型半导体与n型半导体类似，载流子为空穴，在高温端的浓度较高，向低温浓度低的一端扩散后，由此便在低温端聚集了大量空穴而形成半导体的正极，而在高温端剩下大量带负电荷的自由电子而成负极。对热电制冷器件而言(如图1(b)所示)，利用帕尔帖效应，电流通过热电器件，可在一端吸热，在另一端放出热量。从热电器件工作的原理不难看出，好的热电材料要求高的Seebeck系数(α)、低的热导率(κ)、高的电导率(σ)，较高的Seebeck系数和较高的电导率可以提高热量的输送效率，而低的热导率则可以减少热量从高温端向低温端的扩散[2]。

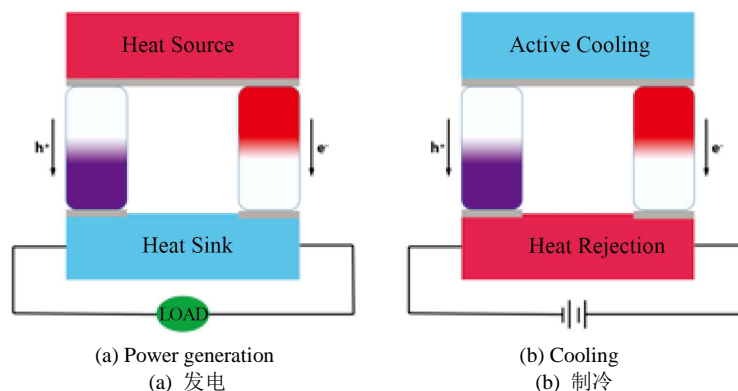


Figure 1. Working principle of thermoelectric devices

图1. 热电器件工作原理

Bi_2Te_3 基热电材料是现有热电材料中在室温附近热电性能最好的材料之一，是制备高性能热电薄膜器件的常用材料，在温差发电和热电制冷方面有着广泛的应用。寻求途径改善 Bi_2Te_3 的热电性能，提高其转换效率，成为研究的热点。合成 Bi-Te 基热电材料的方法很多，如：共蒸法、闪蒸法、有机金属化学气相沉积、电化学原子层外延法、脉冲激光法、分子束成长法、离子束溅射、磁控溅射等[3]。其中，射频磁控溅射在较低功率和气压条件下工作，能更好地控制薄膜厚度，并具有快而稳的沉积速率，杂质含量少，成分和靶材的成分相等等优点[4]。基于此，本文采用射频磁控溅射法制备 Bi_2Te_3 热电薄膜，并通过调控溅射时间以及磁控溅射过程的衬底温度来获得最佳参数以优化薄膜的热电性能。

2. 实验方法

薄膜制备：溅射衬底为边长 20 mm 的石英玻璃片，溅射靶材为 $\Phi 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ ，纯度为 99.99% 的 Bi_2Te_3 靶(北京亿品川成有限公司生产)。溅射时采用射频模式，溅射功率为 75 W，腔体内部气压为 0.55 Pa，Ar 流量为 $19 \text{ cm}^3/\text{min}$ 。本实验中共设置四个实验组，1#，2#与 3#样品的溅射时间为 10 min，20 min，30 min，衬底不加热；4#样品在衬底加热至 300°C 后开始溅射，溅射时间为 20 min。

薄膜表征：采用日本 JEOL 公司生产的多晶 X 射线衍射仪表征薄膜的相成分与结晶状况，采用 Cu 的 $\text{K}\alpha_1$ 特征射线，扫描范围 2θ 从 20° 至 80° ，扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$ 。利用德国 Zeiss 公司生产的 Merlin 扫描电子显微镜观察薄膜形貌，利用其上配备的能谱仪测试薄膜的成分。采用 AMBIOS 生产的 AMBIOSXP-1 型台阶仪测试薄膜厚度。采用四探针法测试薄膜电阻率。采用课题组自主搭建的测试平台测量 Seebeck 系数，其中测试原理与仪器图发表在文献[5]。

3. 结果与分析

3.1. XRD 分析

采用 XRD 表征薄膜的结构，所得衍射谱图如图 2 所示，从图中可以看出，对于衬底未加热的实验组，随着磁控溅射时间的加长，图像中(015)最强峰的积分强度逐渐增强。这是因为，随着溅射时间的增加，薄膜的厚度逐渐增加。考虑到 X 射线的穿透深度一般在 $2 \mu\text{m}$ 左右，因此在图中所示的参数条件下，随着膜厚的增加，受到照射的晶粒数目也随之增加，由于衬底石英玻璃属于非晶，不贡献衍射强度，因此厚度越大，衍射的积分强度越大。

另一方面，对比加热衬底(即 20 min 退火)与未加热衬底(20 min)的薄膜可以看出，对衬底进行加热后的积分强度下降，同时峰显著展宽，根据 Scherrer 公式，晶粒尺寸 D 反比于衍射峰的半高全宽，因此，经过加热后的薄膜晶粒尺寸变小，结晶情况变差。这与文献[6]的报导有所差别，可能的原因是本实验中采取的退火温度更高，因而导致部分的 Te 从晶格中挥发，从而导致 Bi_2Te_3 偏离了理想的化学计量比，造成了缺陷浓度的显著上升，结晶性能变差。

3.2. SEM 分析

采用 SEM 表征薄膜结构，并使用其配备的特征 X 射线能谱仪(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)表征薄膜的元素组成，其结果如图 3 所示，其中图 3(a)表示溅射 20 min、衬底不加热所得形貌图；图 3(b)则表示溅射 20 min、衬底 300°C 加热所得形貌图。从图中可以看出， 300°C 所得薄膜的 SEM 图像衬度很低，很难辨别晶粒与晶界，说明薄膜的表面非常平整，这与文献[7] [8]的报导吻合。分析原因后认为，光滑的表面是由于在 300°C 的条件下，到达基底的 Bi_2Te_3 会发生熔化，不能很好地结晶与生长。同时，从 EDS 的分析结果表明，在不对衬底进行加热时， $n(\text{Te}):n(\text{Bi}) = 3:2$ ，很好地符合化学计量比。然而，加热条件下薄膜的化学计量比大幅改变，Te 的原子百分数低于 Bi 进一步佐证了 Te 大量挥发的现象。

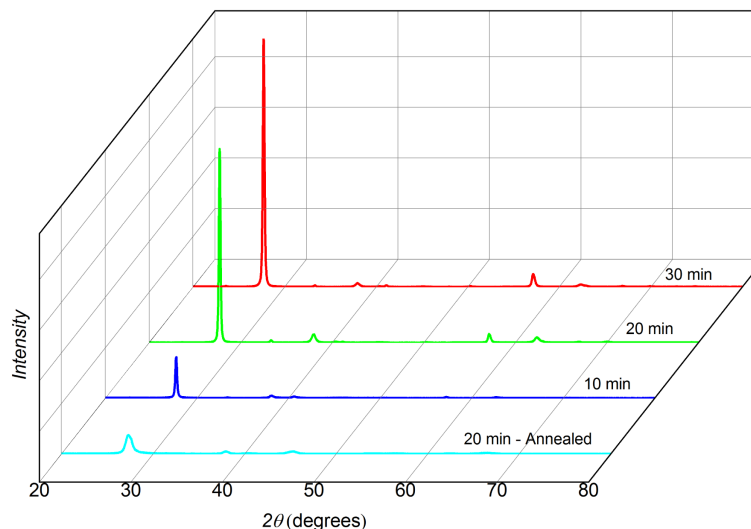


Figure 2. XRD patterns of different samples
图 2. 不同样品的 XRD 谱图

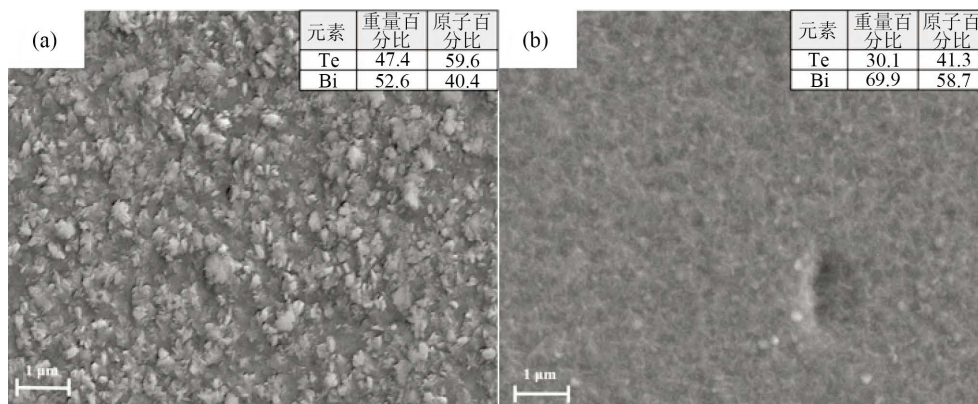


Figure 3. SEM of samples sputtered for 20 minutes with substrates at (a) ambient condition and (b) 300°C

图 3. 溅射 20 min (a) 衬底不加热 SEM (b) 衬底 300°C 加热所得薄膜的 SEM

3.3. 薄膜厚度测试

薄膜的厚度采用台阶仪器测量，测量的原理为：利用探针在表面上进行线扫，扫描的过程中扫过镀膜区与非镀膜区，从曲线上读出高度差即为薄膜的厚度。图 4 是不同溅射时间所得薄膜的厚度图。在台阶仪测试的过程中，每个薄膜进行三次线扫，所得数据求平均得到膜厚，图中的误差线代表了测试值的范围。

另外，从图中可以看出，薄膜的厚度随着溅射时间的增加而呈现线性增加，说明整个过程中溅射产额稳定，同时薄膜较厚，岛状生长产生的不均匀可以忽略。

3.4. 热电性能测试

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[9]。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， S 的表达式为 $S = \alpha \sigma$ ，各物理量的含义与前述相同。

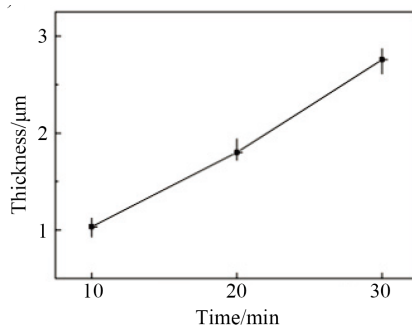


Figure 4. The thickness of the samples measured by step instrument

图 4. 台阶仪膜厚测试结果

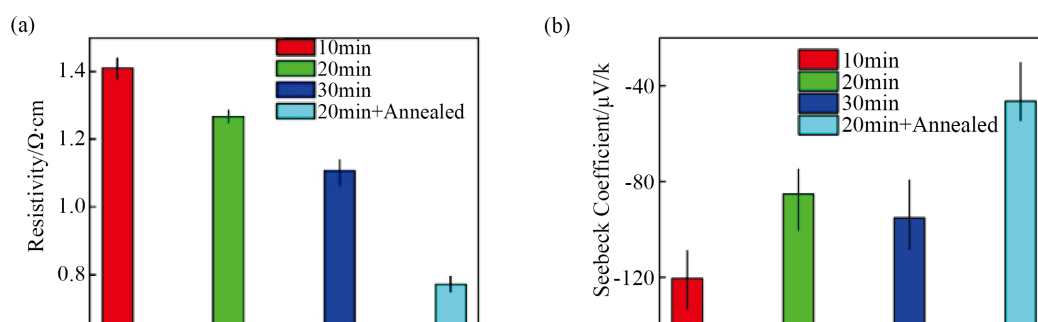


Figure 5. Measurement of (a) resistance; (b) Seebeck coefficient

图 5. (a) 电阻率测试结果; (b) Seebeck 系数测试结果

Table 1. Thermoelectric performance evaluation of different samples

表 1. 不同样品的热电性能评价

Samples	10 min	20 min	30 min	20 min-Annealed
α ($\mu\text{V}/\text{K}$)	-120.50	-85.27	-95.14	-46.44
σ (S/cm)	0.71	0.79	0.91	1.30
S (10^{-10} V ² A/Km)	10309	5744	8237	2803

实验中采用四探针法测得薄膜的电阻率, 所得结果如图 5(a)所示; 同时在薄膜表面镀上 Ag 电极并进行 Seebeck 系数测试, 测试结果如图 5(b)所示, 注意图中纵坐标为负值, 这是由 Seebeck 系数的定义 dV/dT 决定的, 其中 V 为电压, T 为温度。

将电阻率换算得到电导率, 进一步得到功率因子如表 1 所示。

4. 结论

通过测定薄膜在室温附近的塞贝克系数与电导率, 并计算出功率因子用以衡量不同工艺参数下薄膜的热电性能。从功率因子的计算结果可以看出, 溅射时间为 10 min 的薄膜热电性能较优。同时, 对比加热衬底与不加热样品的数据, 会发现在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下加热衬底会使得热电性能恶化现象, 分析原因是由于 Te 的挥发而造成的。

基金项目

清华大学实践教学教改研究项目(ZY01-2)。

参考文献 (References)

- [1] 蒋俊, 李亚丽, 许高杰, 等. 制备工艺对 p 型碲化铋基合金热电性能的影响[J]. 物理学报, 2007(56): 2858.
- [2] Snyder, G.J. and Toberer, E.S. (2008) Complex Thermoelectric Materials. *Nature Materials*, **7**, 106. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [3] Mu, W. (2009) Fabrication of Bi₂Te₃-Based Thermoelectric thin Films and Study the Performances. National University of Defense Technology, Hunan.
- [4] Zhou, H., Tan, B., Zhang, J., *et al.* (2012) Study on Bi₂Te₃ Thermoelectric Thin Films Fabricated by Magnetron Sputtering. *Advanced Semiconductor Manufacturing Technology*, **37**, 126.
- [5] Zhou, Y., Yang, D., Li, L., *et al.* (2014) Fast Seebeck Coefficient Measurement Based on Dynamic Method. *Review of Scientific Instruments*, **85**, 05904. <https://doi.org/10.1063/1.4876595>
- [6] Wang, X. (2014) Preparation and Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Thin Films. University of Electronic and Technology of China, Xi'an.
- [7] Bailini, A. and Donati, F. (2007) Pulsed Laser Deposition of Bi₂Te₃ Thermoelectric Films. *Applied Surface Science*, **254**, 1280. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.039>
- [8] Littleton IV, R.T., *et al.* (2013) Transition-Metal Pentatellurides as Potential Low-Temperature Thermoelectric Refrigeration Materials. *Physical Review B*, **60**, 19.
- [9] Felser, C., *et al.* (1998) Electronic Properties of ZrTe₃. *Journal of Materials Chemistry*, **8**, 8. <https://doi.org/10.1039/a802948b>

Hans 汉斯

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: 2331-012X, 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: amc@hanspub.org