

# 碲化铋基薄膜热电性能的研究

耿志挺, 蒋昱奇, 刘亦谦

清华大学材料学院, 北京

Email: qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2021年3月25日; 录用日期: 2021年4月9日; 发布日期: 2021年4月21日

## 摘要

热电材料能够实现热能与电能间的相互转化, 有很大的应用价值。碲化铋是研究最早、应用最广的热电材料。本实验采用了磁控溅射的方法, 以不同的溅射功率与溅射时间在玻璃基板上得到了6片碲化铋热电薄膜。实验测定了6片薄膜的Seebeck系数与膜厚, 观察了其表面形貌, 并统一进行了热处理, 且在热处理后重新测定了Seebeck系数、XRD图谱, 并记录了表面形貌。结果表明, 热处理后, 薄膜的结晶程度与Seebeck系数均显著提升, 总体的热电性能有了大幅提高。其中, 在80 W的溅射功率下溅射10至25分钟, 可以得到热电性能较好的碲化铋薄膜, 有较大的功率因子。

## 关键词

磁控溅射, 碲化铋, 热电薄膜

# Study on the Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Thin Films

Zhiting Geng, Yuqi Jiang, Yiqian Liu

School of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing

Email: qhgzt@mail.tsinghua.edu.cn

Received: Mar. 25<sup>th</sup>, 2021; accepted: Apr. 9<sup>th</sup>, 2021; published: Apr. 21<sup>st</sup>, 2021

## Abstract

Thermoelectric materials can realize the mutual conversion between thermal energy and electric energy, which has great application value. Bismuth telluride (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>) is the earliest research and most widely used thermoelectric material. In this paper, the magnetron sputtering method is used to obtain 6 pieces of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thermoelectric film on the glass substrate with different sputtering power and sputtering time. The Seebeck coefficient and film thickness of 6 films were measured

文章引用: 耿志挺, 蒋昱奇, 刘亦谦. 碲化铋基薄膜热电性能的研究[J]. 材料化学前沿, 2021, 9(2): 59-65.

DOI: 10.12677/amc.2021.92007

experimentally, the surface morphology was observed, and the heat treatment was performed uniformly. After the heat treatment, the Seebeck coefficient and XRD pattern were re-determined, and the surface morphology was recorded. The results show that after heat treatment, the crystallinity and Seebeck coefficient of the film are significantly improved, and the overall thermoelectric performance is greatly improved. Among them, by sputtering under 80W sputtering power for 10 to 25 minutes, a bismuth telluride film with better thermoelectric properties can be obtained, and a higher power factor can be obtained.

## Keywords

Magnetron Sputtering, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Thermoelectric Thin Films

Copyright © 2021 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

目前, 全球正处在能源危机的大背景下, 因此我们有必要找到更高效、更纯净的能源利用方式, 以满足社会不断增长的能源需求。

热电材料, 即温差发电材料, 能够实现热能与电能之间的相互转化, 一方面可以利用温差将热能高效转化为电能, 有利于能量的重新利用; 另一方面也可以利用其热电效应实现制冷。热电材料制成的热电转换器通常具有污染小、寿命长、无噪声、易维护等优点, 因此在各领域都有广泛应用[1]。

热电材料的性能通常以无量纲热电优值  $ZT$  来表征[2], 其定义如下:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa_e + \kappa_l}$$

式中,  $Z$  为热电优值系数,  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为材料的电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa_e$ 、 $\kappa_l$  分别为材料的电子热导率和晶格热导率, 二者之和即材料的热导率。因此, 材料的热电优值系数由材料的 Seebeck 系数、电导率与热导率共同决定, 而这三者之间也是互相影响的。

碲化铋(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)是最早研究、并已有成熟应用的热电材料, 时至今日仍是热点领域研究的主要课题。其优点在于拥有较高的电导率  $\sigma$  与较低的热导率  $\kappa$ , 能够在室温条件下大量应用[3]。碲化铋为 V-VI 族元素化合物, 空间群为  $R\bar{3}m$  的三方晶系半导体材料, 沿  $c$  轴方向可视为六面体层状结构, 原子以  $\dots\text{Te}^1 - \text{Bi} - \text{Te}^2 - \text{Bi} - \text{Te}^1 \dots \text{Te}^1 - \text{Bi} - \text{Te}^2 - \text{Bi} - \text{Te}^1 \dots$  的方式排列, 层内以共价键结合, 层间以范德华力结合, 层间距约为 0.252 nm。因此, 碲化铋晶体具有明显的各向异性, 平行于基面(001)的方向, 其电导率约为垂直于基面方向的 4 倍, 而热导率仅为 2 倍。为此, 传统工艺常采用区域熔炼法以保证得到晶粒取向良好的碲化铋晶体材料。但该方法过程复杂、能耗与成本较高, 而得到的热电优值较低, 因此生产的热电器件性能较差[4]。为此, 需要找到更好的生产方法, 降低碲化铋的生产成本, 同时提高碲化铋的热电性能。

目前, 国内外的研究主要聚焦在应用纳米技术与掺杂工艺改进碲化铋热电材料的性能。本实验计划使用成熟的磁控溅射工艺制备碲化铋薄膜, 探究薄膜热电性能与溅射功率、溅射时间及热处理工序的关系。

## 2. 实验原理

实验中主要涉及到的原理为 Seebeck 效应。当一种材料的两端存在一定温差  $\Delta T$  时，热端的载流子会拥有比冷端的载流子更高的能量，因此热端的载流子会向冷端扩散，从而在材料中形成不均匀的电荷分布，建立一个与温度梯度成比例的电场。此时，若材料与负载相连，就能产生温差电流，该环路即温差电偶，产生电流的电动势为温差电动势。温差产生的电压  $V$  与材料两端温差  $\Delta T$  之比定义为 Seebeck 系数  $\alpha$ ，即：

$$\alpha = V/\Delta T$$

理论研究表明，Seebeck 系数具有如下形式：

$$\alpha = -\frac{\pi^2 k_B T}{3e} \left[ \frac{1}{\sigma} \frac{\partial \sigma(E)}{\partial E} \right]_{E=E_F}$$

其中， $T$  为绝对温度， $\sigma$  为电导率， $E$  为载流子能量， $E_F$  为 Fermi 能级[5]。

根据上式可得，在  $n$  型半导体中，多数载流子为电子，Seebeck 系数为负，电势与温度梯度方向相反；在  $p$  型半导体中，多数载流子为空穴，Seebeck 系数为正，电势与温度梯度方向相同。

Seebeck 系数反映了材料两端的温差与电势差的关系，而评估材料整体的热电性能还需要考虑材料的导电能力与导热能力。前文提及的热电优值是评估材料热电性能的常用指标，但由于薄膜材料的热导难以测量，因此也常用功率因子  $S$  作为薄膜材料热电性能的评价标准。其定义式如下：

$$S = \alpha^2 \sigma$$

式中， $\alpha$  即材料的 Seebeck 系数， $\sigma$  为材料的电导率[6]。由于薄膜材料的电导率与其方阻膜厚的乘积成反比，因此有如下关系：

$$S \propto \frac{\alpha^2}{R_{\square} h}$$

式中， $R_{\square}$  为薄膜方阻， $h$  为薄膜膜厚[7] [8]。因此，本实验将采用  $\frac{\alpha^2}{R_{\square} h}$  作为后续评估薄膜样品热电性能的指标。

## 3. 实验设计

在样品制备环节，采用 JGP450 磁控溅射仪作为镀膜设备，通过改变溅射功率制得结晶程度不同的样品，通过改变溅射时间制得膜厚不同的样品，并在相应性能表征结束后，在马弗炉中进行热处理，比较热处理前后样品的性能。实验使用的基底均为普通载玻片，共制备了 6 个样品，其溅射条件与热处理条件如下：

- 1#样品：25 W 溅射功率下，溅射 5 分钟；
- 2#样品：25 W 溅射功率下，溅射 15 分钟；
- 3#样品：80 W 溅射功率下，溅射 5 分钟；
- 4#样品：80 W 溅射功率下，溅射 15 分钟；
- 5#样品：80 W 溅射功率下，溅射 25 分钟；
- 6#样品：80 W 溅射功率下，溅射 40 分钟。

热处理条件：从室温(30℃)以 9℃/min 的升温速率，在 30 分钟后升温至 300℃，保温 30 分钟。

炉冷至室温后，取出样品。

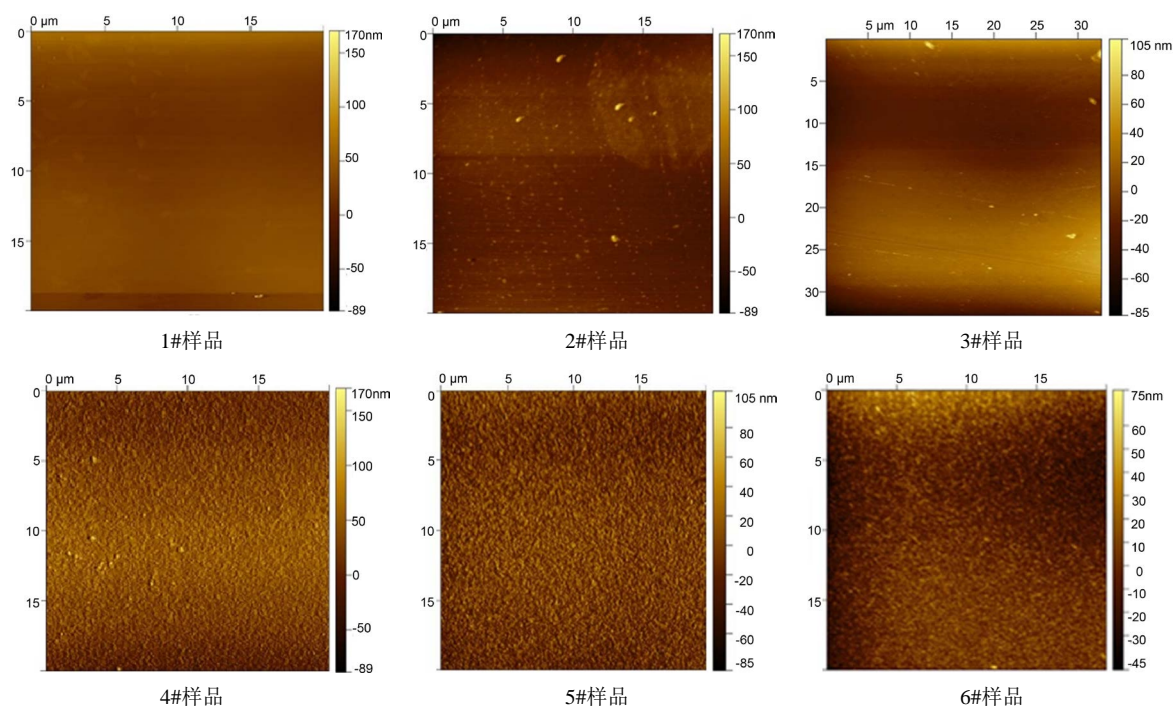
在性能表征方面，采用苏州飞时曼精密仪器 FM-Nanoview6800 原子力显微镜(AFM)观测样品的表面

形貌, 使用日本理学 X 射线衍射分析仪(XRD)分析样品的结晶程度, 使用 Bruker-DektakXT 台阶仪测定样品厚度, 使用 PTM-3 Seebeck 系数测量仪测定样品的 Seebeck 系数, 使用 SX1944 四探针测量仪测定样品的方阻。通过比较热处理前后的表面形貌、Seebeck 系数, 结合 XRD 分析结果、样品热电性能的计算, 得出最终结论。

## 4. 实验结果

### 4.1. 表面形貌与结晶

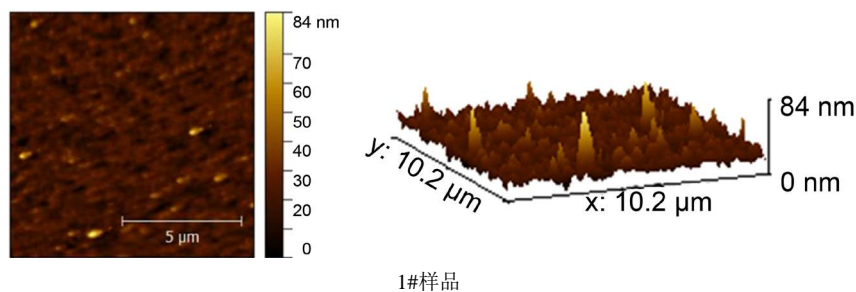
图 1 为热处理之前样品的 AFM 图像。这些图像可大致归为两类: 溅射时间较短的样品(1#、2#、3#), 可以看到样品表面基本平整; 高溅射功率下溅射时间  $\geq 25$  分钟的样品(4#、5#、6#)表面观察到了明显的晶粒特征。



**Figure 1.** The Atomic Force Microscope images of the samples (1#~6#) before thermal treatment

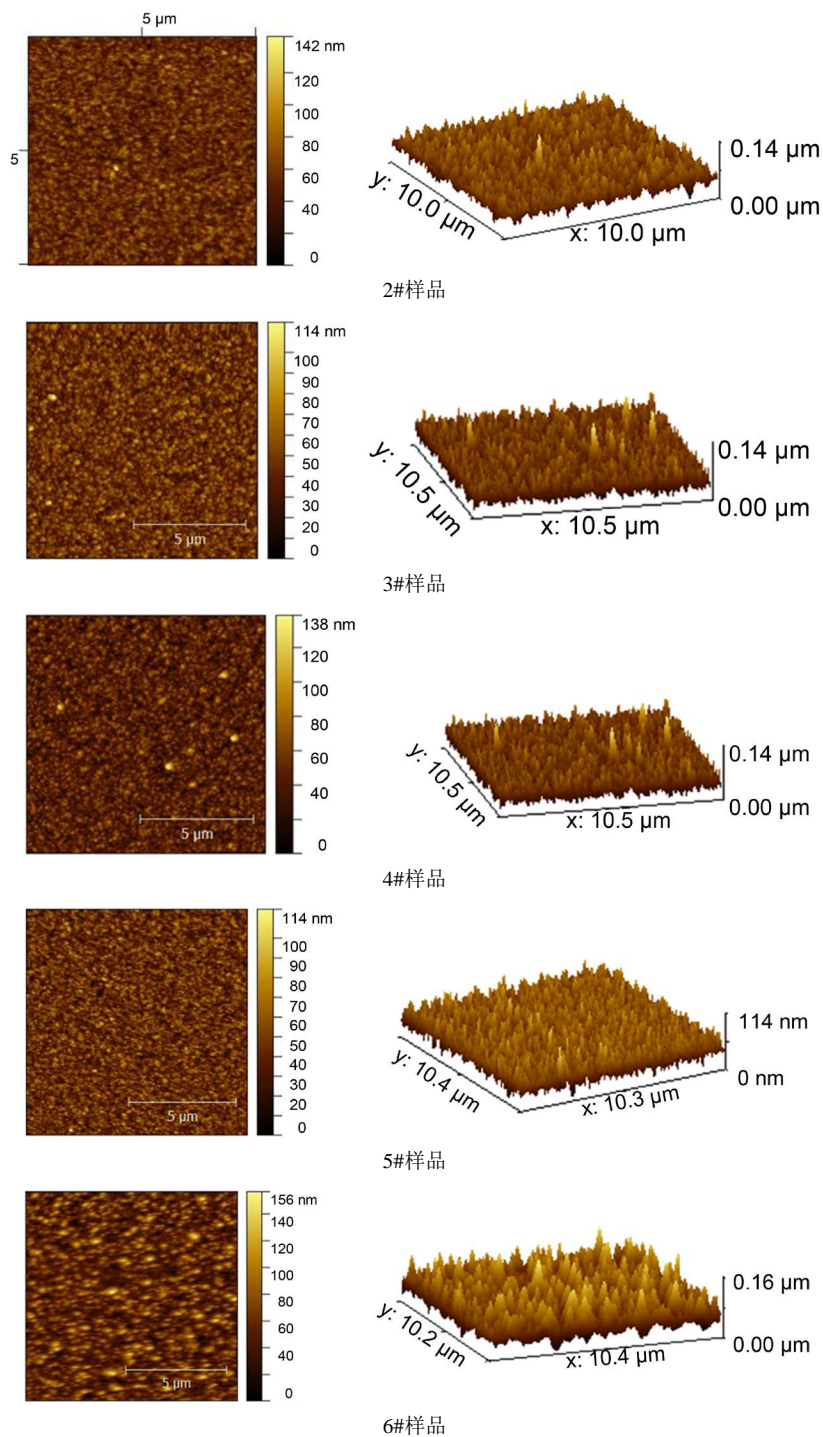
**图 1.** 热处理前(1#~6#)样品的 AFM 图像

图 2 为热处理之后各样品的表面形貌及 3D 图像。通过对比样品热处理前后 AFM 形貌可以看出, 1#、2#、3#样品的结晶不完全, 而 4#、5#、6#样品在热处理之后表面形貌的变化较为显著, 表面出现了较明显的晶粒特征。



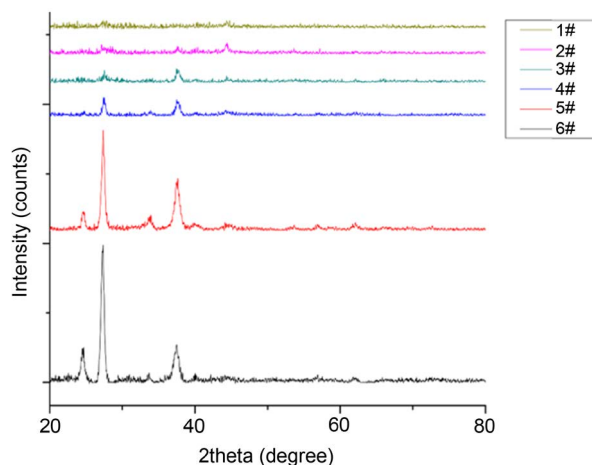
1#样品



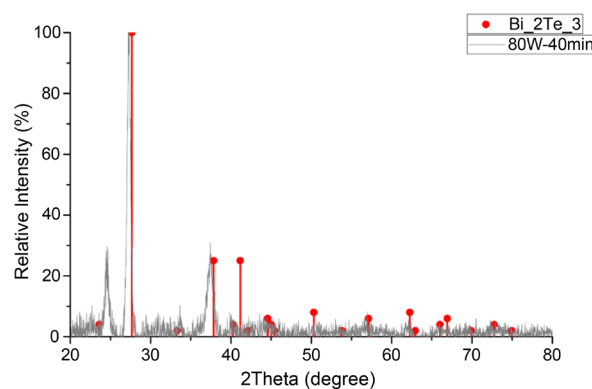


**Figure 2.** The Atomic Force Microscope images of the samples (1#~6#) after thermal treatment  
**图 2.** 热处理后(1#~6#)样品的 AFM 图像

通过对样品进行 XRD 分析, 可以更好验证样品的结晶程度。观察图 3 中 6 个样品的 XRD 图谱, 可以发现 1#样品则几乎没有晶态特征, 2#、3#样品的衍射图谱都只有较小的起伏, 结晶不完全, 而 4#、5#、6#样品的晶态特征明显。图 4 为 6#样品的衍射图谱与碲化铋的标准图谱进行的对比, 其最强衍射峰、次强衍射峰的位置、强度与标准图谱基本吻合, 可以说明试样的成分。



**Figure 3.** The X-ray diffraction analysis of samples (1#~6#) after the thermal treatment  
**图 3.** 热处理后(1#~6#)样品的 XRD 图谱



**Figure 4.** The comparison of the XRD spectrums of specimen 6 after treatment and the standard spectrum of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   
**图 4.** 热处理后 6#样品 XRD 图谱与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  标准图谱(PDF#15-0863)对比

## 4.2. 热电性能

实验测定了热处理前后的 Seebeck 系数、样品的膜厚与热处理后薄膜的方阻，原始数据记录如表 1 所示。热处理之后，所有样品的 Seebeck 系数均增大，其中 1#~4#样品的 Seebeck 系数接近。图中 6#样品的方阻测量结果缺失，主要原因为热处理后样品膜面从基底脱落的现象较为严重，难以进行测量表征。

**Table 1.** Raw data related to the thermoelectric quality  
**表 1.** 热电性能相关原始数据

Specimen No.	Sputtering Power (W)	Sputtering Time (min)	Seebeck Coefficient ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )		Thickness (nm)	Sheet Resistance ( $\Omega/\square$ )
			Before Treatment	After Treatment		
1	25	5	-68.4	-118.9	45.76	6431
2	25	15	-90.9	-126.5	92.26	1059
3	80	5	-55.9	-134.2	151.11	530.3
4	80	15	-52.5	-121.4	386.41	102.5
5	80	25	-49.7	-94.3	850.26	50.33
6	80	40	-52.3	-75.2	881.95	

根据上述原始数据, 计算了 1#~5#样品功率因数的相对大小, 如图 5 所示, 可以发现 4#样品的功率因数最大, 其性能相对优秀。

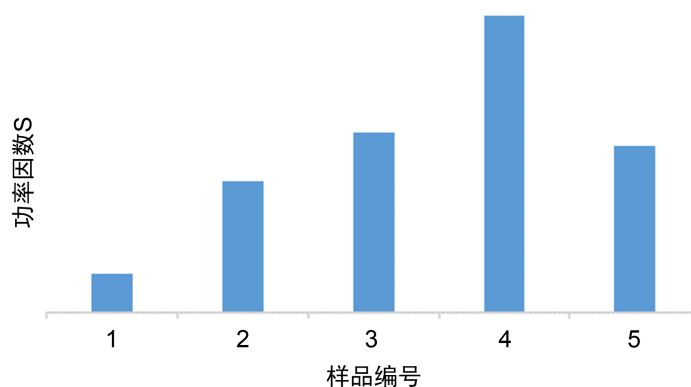


Figure 5. Relative power factors of samples (1#~5#)

图 5. 各样品(1#~5#)功率因数示意图

## 5. 结论

1) 在 80 W 的溅射功率下, 控制溅射时间在 10 至 25 分钟, 可以得到热电性能较好的热电薄膜。若溅射功率较低或溅射时间较短, 得到的薄膜有较大的 Seebeck 系数, 但结晶不完全, 电导率较低, 热电性能相对较差; 若溅射功率较大或溅射时间较长, 理论上可以制得高性能的薄膜, 但实际溅射过程中会出现元素挥发、与基底分离的缺陷, 限制其热电性能。

2) 热处理对提高碲化铋薄膜热电性能有大作用。热处理能促进薄膜晶化、提高材料电导率, 同时提高 Seebeck 系数, 从而大幅提高薄膜热电性能。

## 基金项目

清华大学实践教学教改研究项目(ZY01-02)。

## 参考文献

- [1] 穆武第. 碲化铋基热电薄膜制备及其热电性能研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
- [2] 周欢欢, 檀柏梅, 张建新, 等. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 热电材料研究现状[J]. 半导体技术, 2011, 36(10): 765-770+777.
- [3] 吴芳. 碲化铋基热电材料的制备和性能的研究[D]: [博士学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2013.
- [4] 牛厂磊, 唐显, 李鑫. 碲化铋热电材料研究进展评述[J]. 中国陶瓷, 2019, 55(1): 1-4+9.
- [5] Cadoff, I.B. and Mi, E. (1961) Thermoelectric Materials and Devices. Reinhold Pub. Corp, New York. <https://doi.org/10.1063/1.3057558>
- [6] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., et al. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [7] Liu, W.-D., Chen, Z.-G. and Zou, J. (2018) Eco-Friendly Higher Manganese Silicide Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenges. *Advanced Energy Materials*, **8**, Article ID: 1800056. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800056>
- [8] Shi, X.-L., Tao, X., Zou, J., et al. (2020) High-Performance Thermoelectric SnSe: Aqueous Synthesis, Innovations, and Challenges. *Advanced Science*, **7**, Article ID: 1902923. <https://doi.org/10.1002/adv.201902923>