

柔性Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃薄膜热电材料及其面外型热电器件的研究

王亚玲*, 连智勇, 谷小青, 李辉#, 谭明#

河南农业大学理学院, 河南 郑州

收稿日期: 2021年11月19日; 录用日期: 2021年12月16日; 发布日期: 2021年12月23日

摘要

基于高性能薄膜热电器件的环境能量收集对自供电智能可穿戴电子设备的发展具有重要意义。本文通过真空镀膜调控衬底沉积温度实现Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃薄膜热电材料性能大幅提升, 同时获得一种制备高性能柔性面外型热电器件的方法。采用电子衍射和扫描电镜等对Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃薄膜材料的结晶度及微观结构进行了分析, 并测试了材料的电导和塞贝克系数等热电性能。结果表明沉积温度为250℃下制备的Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃薄膜材料具有很高的结晶度且在(0 1 5)晶面择优取向, 其功率因子在温度为27℃时, 可达4.06 mW/m·K², 是室温制备薄膜功率因子的5.7倍。由于提高温度有利于有序晶面的产生从而实现载流子和迁移率的调控, 进而提升了薄膜材料的热电性能。因此制备温度的调节是实现热电材料性能提升的有效途径。此外, 通过掩膜技术制备了基于Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃薄膜材料面外型柔性热电器件, 该器件在5 K温差下, 可获得最大输出功率为7.04 μW, 这为柔性自供电可穿戴智能电子器件的发展提供理论与实验基础。

关键词

Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, 温度, 柔韧性, 热电性能, 热电器件

Research on Flexible Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Thin-Film Thermoelectric Material and Its Cross-Plane Thermoelectric Device

Yaling Wang*, Zhiyong Lian, Xiaoqing Gu, Hui Li#, Ming Tan#

College of Science, Henan Agricultural University, Zhengzhou Henan

Received: Nov. 19th, 2021; accepted: Dec. 16th, 2021; published: Dec. 23rd, 2021

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 王亚玲, 连智勇, 谷小青, 李辉, 谭明. 柔性Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃薄膜热电材料及其面外型热电器件的研究[J]. 材料科学, 2021, 11(12): 1244-1252. DOI: 10.12677/ms.2021.1112144

Abstract

Environmental energy harvesting based on high-performance thin-film thermoelectric devices is of great significance to the development of self-powered intelligent wearable electronic equipment. In this paper, the thermoelectric performance of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films is greatly improved by controlling the deposition temperature of the substrate using vacuum coating and a method for preparing high-performance flexible cross-plane thermoelectric devices is developed. The crystallinity and microstructure of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films were analyzed by electron diffraction and scanning electron microscopy, and the thermoelectric properties such as electrical conductivity and Seebeck coefficient of the material were investigated. The results show that the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films prepared at a deposition temperature of 250°C have high crystallinity and preferential orientation on the (0 1 5) crystal plane, and its power factor can reach $4.06 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ at a temperature of 27°C , which is 5.7 times the power factor of the film prepared at room temperature. Since increasing the temperature is conducive to the generation of ordered crystal planes, the regulation of carriers and mobility is realized, thereby improving the thermoelectric properties of the thin-film material. Furthermore, a cross-plane flexible thermoelectric device based on $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films was prepared by mask technology. The device can obtain a maximum output power of $7.04 \mu\text{W}$ under a temperature difference of 5 K, which provides theoretical and experimental basis for the development of flexible self-powered wearable intelligent electronic devices.

Keywords

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, Temperature, Flexibility, Thermoelectric Property, Thermoelectric Device

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

随着人工智能, 物联网的快速发展, 智能可穿戴电子设备倍受人们青睐[1] [2] [3]。然而目前的智能可穿戴电子设备大部分需要电池充电, 给人类的生活带来不便。尽管某些类型的电源, 比如太阳能电池、压电和摩擦发电机, 已被提议作为清洁能源收集器以实现自供电的智能农业电子设备, 但太阳能和基于振动的能量收集器分别受光照强度和身体运动的限制[4] [5] [6] [7]。热电器件可以将环境中的热能转化为持续的可再生能源[8] [9] [10] [11], 为大多数农业传感器和微电子设备提供了一种可行的解决方案。然而目前的热电器件效率还比较低, 这阻碍了热电器件的广泛应用。热能的能量转化效率跟无量纲热优值 ZT 有关($ZT = S^2\sigma T/\kappa$, 其中 S 、 σ 、 T 和 κ 分别为塞贝克系数, 电导率、绝对温度和总热导率), ZT 值是热电材料的性能代表, 展现出热电器件能达到的最大发电量[12] [13] [14] [15] [16]。由于碲化铋基热电材料(p型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基和 n型 Bi_2Te_3 基热电材料)在室温附近具有较好的热电性能, 因此被人们广泛研究[17] [18] [19]。但碲化铋基热电材料性能与中高温热电材料性能相比相对较低, 这限制了它们的进一步发展。大部分碲化铋基热电材料的 ZT 值小于 1 [20] [21] [22], 将这样的热电材料用于集成热电发电器件会导致低功率输出, 难以供电智能可穿戴电子器件。因此, 实现高室温热电性能碲化铋基薄膜具有重要意义。BUDNIK 等[23]采用不同的初始 Te 含量通过热蒸发法制备了 Bi_2Te_3 薄膜, 在 300 K 时, 化学计量生长的薄膜功率因子为 $0.75 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ 小于非化学计量生长膜 $3.5 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$ 的功率因子。ZOU 等[24]采用共蒸发

法制备了 n 型和 p 型多晶 Bi_2Te_3 薄膜。p 型和 n 型薄膜的 Seebeck 系数分别为 $81 \mu\text{V/K}$ 和 $-228 \mu\text{V/K}$ 。VIEIRA 等[25]对热共蒸发法制备的 n- Bi_2Te_3 薄膜的热电性能进行了优化, Bi_2Te_3 薄膜在 353 K 下功率因子为 $5.89 \mu\text{W/m}\cdot\text{K}^2$ 。然而, p 型的热电性能 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜仍有待进一步改进, 这是开发高性能室温薄膜热电器件的瓶颈。本文通过真空镀膜调控制备 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的温度, 实现薄膜热电性能的提高, 通过对薄膜微观结构及晶面取向分析和薄膜的电输运研究, 获得温度对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜热电性能的影响机制。通过对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基薄膜热电材料图案化沉积, 实现了柔性面外型热电薄膜器件的制备, 促进了柔性可穿戴智能电子设备的快速发展。

2. 实验方法

2.1. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜热电材料及其热电器件的制备

本文中 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜在 ZHD300 高真空电阻蒸发镀膜机(北京泰科诺科技有限公司)中制备的。首先, 用 75% 的乙醇溶液和超纯水依次超声清洗柔性塑料基底($1 \times 2 \text{ cm}$) 10 min, 并用高纯氮气吹干备用。如图 1, 然后将少量的 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 半导体材料粉末(购买于泉州起晋新材料科技有限公司)放置真空室的钨舟中, 并将清洗干净的柔性塑料基底放置真空室中样品台上。密封真空室玻璃罩后, 待真空室内气压到达 10^{-4} 数量级时, 开始蒸发, 蒸发电流为 145 A, 蒸发时间为 5 min。通过设置基底温度分别为室温和 250°C , 获得不同质量的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料。

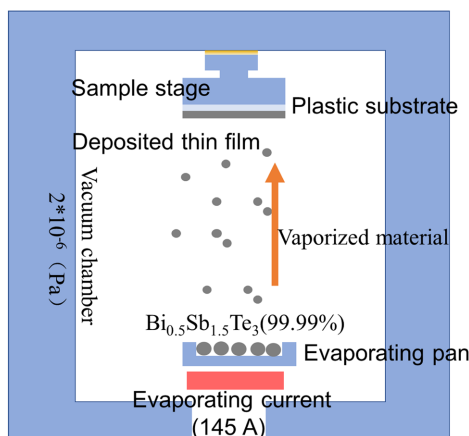


Figure 1. Fabrication of flexible $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films
图 1. 柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的制备

通过 CAD 分别设计沉积 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基薄膜热电器件的顶电极, 底电极及 p- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 薄膜材料掩膜版, 其热电臂的尺寸为 $2 \times 2 \text{ mm}$ 。然后将顶电极, 底电极的掩膜版分别固定在干净的柔性塑料基底上。通过印刷银浆制备顶电极, 底电极。将制备的底电极放置在 ZHD300 高真空电阻蒸发镀膜机(海康创业科技有限公司)中分别沉积 p- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 薄膜热电材料[26]。最后将顶电极焊接在 P-N 型热电材料上, 获得 18 对 P-N 结柔性热电器件的制备(图 2)。

2.2. 表征与测试

采用扫描电镜(SEM, 日本 HITACHI 公司, S-4800)观察不同条件下制备的样品薄膜表面及其断面, 研究材料的微观结构形貌特征。通过 X 射线衍射(XRD, 日本理学点击株式会社, Rigaku D/MAX 2200 PC)对 p- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料进行物相分析, 研究薄膜材料的结晶度。通过 ZEM-3 检测薄膜样品的电导率和 Seebeck 系数。采用 Vander Pauw 法通过 Hall 效应测试仪来进行薄膜样品的载流子浓度和电迁移率测试。

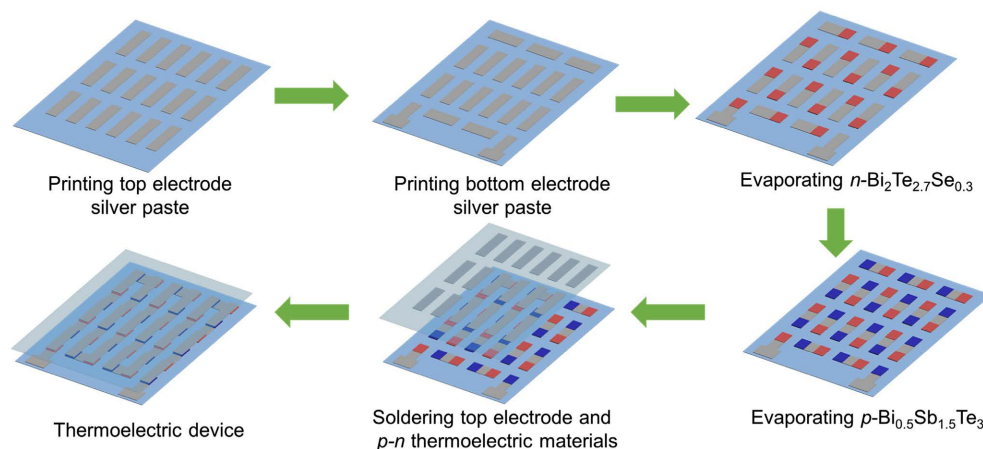


Figure 2. Fabrication of flexible $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ -based thin-film thermoelectric devices
图 2. 柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基薄膜热电器件的制备

3. 结果与分析

3.1. 柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的力学性能研究

为获得柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜热电材料, 以塑料(图 3(a))为衬底沉积了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜。如图 3(b)所示, 塑料基底上形成一层均匀、致密且有光泽的镀膜层, 说明 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料与该柔性衬底具有较强结合性。将制备完成的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜分别用手弯曲(图 3(c))和用镊子大角度弯曲(图 3(d)), $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料依然与塑料基底结合紧密, 且无任何脱落, 表现出极好的柔韧性和良好的力学性能。这种特点使得这种半导体材料可以便捷地沉积在一些具有特殊形状或特殊用途的基质表面, 可以适用于多种不同的应用场景。

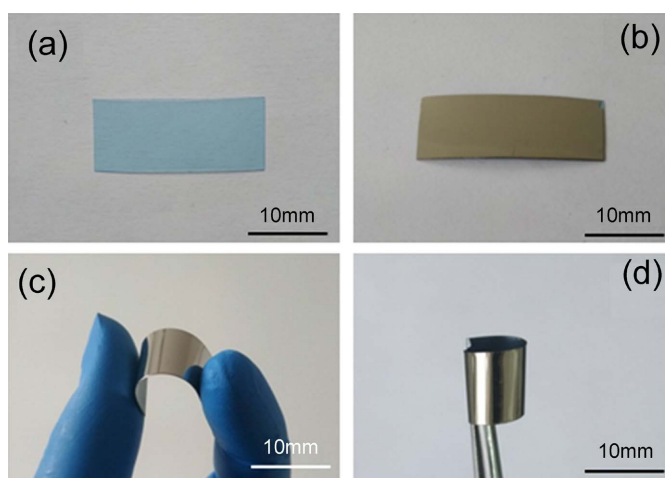


Figure 3. Preparation and mechanical properties of flexible $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films: (a) The image of plastic substrate; (b) The image of as-deposited $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ film; (c) (d) The bending pictures of flexible $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ film

图 3. 柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的制备与力学性能测试: (a)塑料基底; (b) $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料; (c) (d) 柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜弯曲图片

3.2. 温度对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜结晶度及微观结构的影响

图 4 是基底温度分别为室温和 250°C 条件下制备 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的 X 射线衍射测试。与 p 型标准图谱 PDF#49-1713 相对照可以看出, 室温条件下的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜在 $2\theta = 27.16^\circ$ 附近只出现了晶胞, 说明

室温下的薄膜未有明显的晶体生长取向性,这暗示了室温下制得的半导体薄膜材料为非晶结构。而 250°C 条件下制得的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜出现了晶峰,其中(0 1 5)晶峰最为明显,另外还出现了(0 0 15)、(1 1 6)和(0 2 10)三个强度较小的晶峰,说明材料薄膜整体上沿(0 1 5)晶面取向生长并且高度择优,这种结构可能会对载流子的迁移产生一定的积极作用。

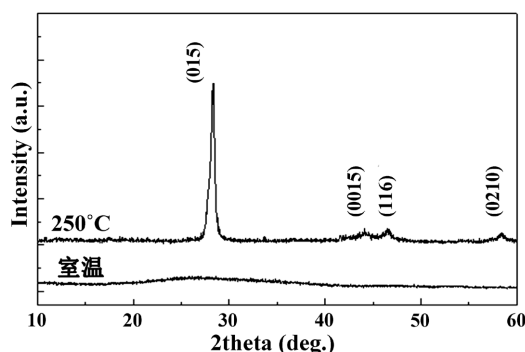


Figure 4. XRD of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films prepared at different temperatures
图 4. 不同温度下制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜 X 射线衍射

图 5 是不同条件下制备的 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电薄膜材料微观扫描图。图 5(a)为室温下制得的薄膜表面扫描图,可以发现该薄膜是由无序的纳米颗粒堆积形成,且颗粒细小致密,颗粒大小约为 30 nm 至 80 nm。图 5(b)为其断面扫描图,可以看出材料呈柱状生长,且排列紧密。图 5(c)为 250°C 下制成的薄膜表面扫描图,同为纳米颗粒堆积而成,颗粒大小约为 100 nm 至 250 nm,但颗粒间存在间隙。图 5(d)为 250°C 下制成的薄膜截面,呈柱状结构,但非紧密排列。对比图 5(a)和图 5(c)可以发现虽然两薄膜都是由细小的材料颗粒组成,但是 250°C 下制成的薄膜比室温条件下形成的颗粒明显大,这是由于温度的上升导致粒子获得了更多的能量,从而使材料粒子侧向迁移生长。无序的颗粒排列方式则表明半导体薄膜为非晶结构。对比图 5(b)和图 5(d)可以看到,虽然都是柱状结构,但 250°C 下制得的薄膜结构之间有较为明显的空隙,这一点从表面扫描图中也可看出。柱状结构之间的空隙有利于声子散射,从而保证了具有较低的热导,因此对热电性能的提高具有一定的积极作用。

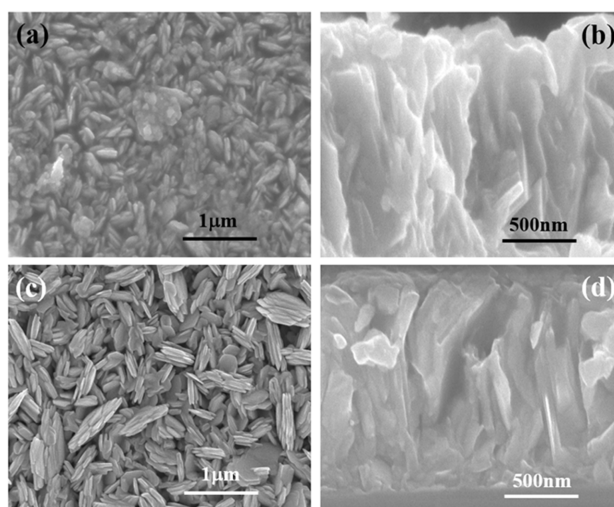


Figure 5. Surface and cross-sectional images of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ prepared at different temperatures: (a) (b) Room temperature; (c) (d) 250°C

图 5. 不同温度条件下 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的表面和断面图: (a) (b)室温; (c) (d) 250°C

3.3. 温度对 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜热电性能的影响

图 6(a)为衬底温度 250°C 下制备的 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料, 相比室温情况下拥有更高的电导率。随着温度的升高, p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料的电导率逐渐下降。其中 250°C 下制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料在 150°C 时电导率开始缓慢上升, 而室温环境下制得的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料电导率在 120°C 时开始上升。由于材料具有沿(015)晶面择优生长的特点, 而这种特点有利于载流子的迁移, 因此 250°C 条件下制得的薄膜材料的电导率大大提高, 250°C 条件下材料纳米颗粒的生长则进一步促进了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜电导率的提高。从图 6(b)可以看出, 250°C 条件下制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜拥有更高的塞贝克系数, 随温度的升高塞贝克系数逐渐提高, 但是 100°C 开始逐渐下降。而室温条件下制得的薄膜的塞贝克系数随温度上升而提高。由于塞贝克系数与载流子的迁移有关, (0 1 5)择优生长和颗粒的增大促进了载流子的迁移, 因而 250°C 条件下的薄膜的塞贝克系数也出现了大幅提高。并且 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜的塞贝克系数均为正值, 这一点证明了实验材料是 p 型半导体材料。由图 6(c)可以看出, 250°C 情况下制备的半导体薄膜相比室温情况下拥有更高的功率因子, 因功率因子的大小与塞贝克系数的平方成正相关, 因此与塞贝克系数的大小关系较为密切, 所以变化趋势与塞贝克系数的较为相似。在 250°C 的条件下, 因为出现了沿(0 1 5)晶面的择优生长, 同时纳米颗粒柱状结构出现了生长粗化, 因此载流子更容易在柱状结构之间迁移, 促进了电导和塞贝克系数的提高, 提升了热电性能。

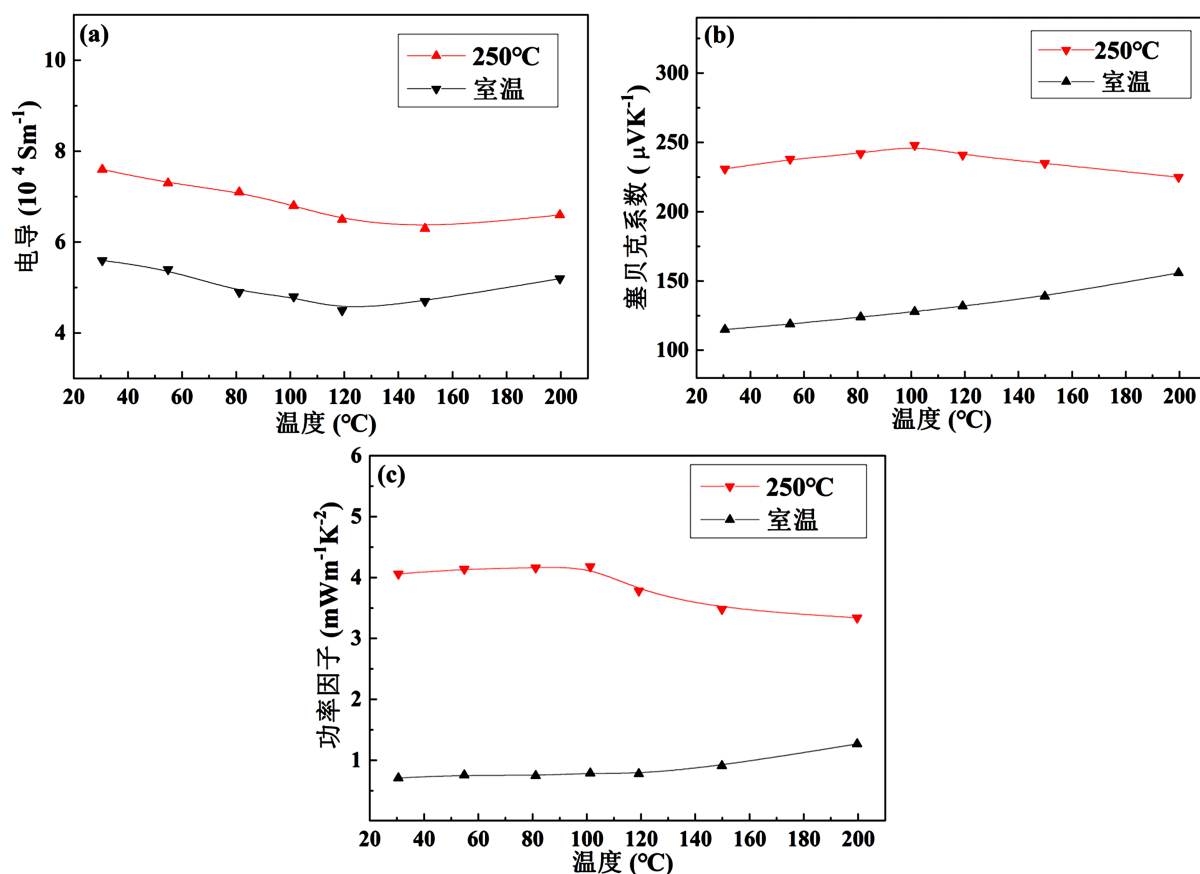


Figure 6. Thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films prepared at different temperatures: (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient; (c) Power factor

图 6. 不同温度条件下制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 热电薄膜材料随温度变化的热电性能测试: (a) 电导率; (b) 塞贝克系数和 (c) 功率因子

表 1 为不同温度下制备的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜在常温下的电输运性能, 从表中可以看出, 250°C 条件下制作的 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料电导率为 $7.6 \times 10^4 \text{ S/m}$, 而室温条件下制作的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜材料电导为 $5.6 \times 10^4 \text{ S/m}$, 表明了高温条件有利于制备高电导率的 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜, 这有利于降低半导体器件工作时焦耳热, 是半导体材料拥有较高热电效应的条件之一。为了进一步研究该薄膜材料的热电性能, 又在室温的条件下, 采用霍尔效应检测的方法进行测试, 并对实验制得的半导体薄膜的载流子浓度与载流子迁移率进行研究与分析。室温条件下制得的薄膜材料载流子浓度为 $5.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 而 250°C 条件制得薄膜为 $3.4 \times 10^{19}/\text{cm}^3$, 要小于室温条件下制得的材料, 这是由于 250°C 条件下材料颗粒生长较为完善, 缺陷变少引起的。对比两种薄膜的载流子迁移率, 室温条件下制得的材料薄膜为 $65 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 250°C 条件下制得的薄膜为 $139 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, 这是因为 250°C 条件下, 材料沿(0 1 5)晶面择优生长, 这种生长方式有利于载流子的迁移, 而室温条件下材料为非晶结构, 又因为温度的升高促进了材料颗粒的生长, 颗粒大小明显增大, 对载流子的迁移具有促进作用, 因此 250°C 下制得的材料载流子迁移率远大于室温条件下制得的材料。利用载流子浓度和载流子迁移率可以计算出材料电导率的理论值, 与测得的实际值几乎一致, 从侧面证明了电导率的准确性。 250°C 情况下制备的材料薄膜的 Seebeck 系数为 $231 \mu\text{V/K}$, 室温条件下制得的薄膜 Seebeck 系数为 $115 \mu\text{V/K}$, 经过对比 250°C 情况下制备的材料薄膜的这参数相较于室温下有提升, 由 XRD 和表面扫描结果发现, 室温下制备的材料没有晶体结构, 颗粒为较小的纳米结构并呈无序生长, 这有利于载流子散射, 250°C 情况下制备的材料载流子迁移率较大, 同时材料颗粒也较大, 这些条件则使粒子间的传热较快。是根据电导、Seebeck 系数, 最终得到在环境温度为 27°C 的条件下, 室温条件下制备的 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 半导体材料薄膜的功率因子仅为 $0.71 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$, 而 250°C 条件下制备的薄膜材料为 $4.06 \text{ mW/m}\cdot\text{K}^2$, 远远大于室温, 说明高温环境下制备使得 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 半导体材料薄膜的热电性能出现了大幅提升, 因此说明制备温度是改善 p 型半导体材料的热电性能的重要因素。

Table 1. Transport properties of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ films prepared at different temperatures measured at room temperature
表 1. 在室温下测试不同温度制备条件下的薄膜的输运性能

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 制作条件	载流子浓度 ($10^{19}/\text{cm}^3$)	载流子迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	电导 (10^4 S/m)	Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	功率因子 ($\text{mW/m}\cdot\text{K}^2$)
室温	5.4	65	5.6	115	0.71
250°C	3.4	139	7.6	231	4.06

3.4. 柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基面外型薄膜热电器件的研究

因为 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 半导体材料薄膜具有一定的柔韧性, 可以在同为柔软材料的基底上形成光洁致密的镀层, 因此可以利用其优良的热电性能, 为其选择合适的基质来组成具有柔韧性的传感器件(见图 7), 图 7(a)为 p 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 半导体材料与 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 半导体材料共同组成的具有 18 对 p/n 结的柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基面外型热电器件图, 图 7(b)表示了器件可以进行一定程度的弯曲, 具有一定的柔韧性, 利用这种特性能够制成可以贴合皮肤使用的温度传感器件。

经过性能测试, 如表 2 所示, 制得的柔性 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 基面外型薄膜热电器件的内阻为 11Ω , 在温差为 5 K 的条件下能够输出的最大电压为 17.6 mV , 最大输出功率为 $7.04 \mu\text{W}$, 这表明了在较低的温度差下, 以 p 型和 n 型半导体材料薄膜组成的温差热电器件仍然会发生较为明显的热电转化, 这是热电温差传感器件需要具备的基本特性, 是其正常工作的基础。

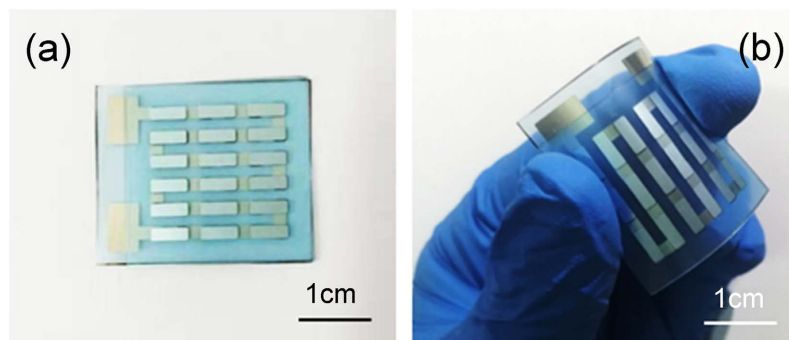


Figure 7. Flexible cross-plane thermoelectric device based on p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ film: (a) Top image of the device; (b) Bending image of the device

图 7. 基于 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 薄膜材料的柔性面外型热电器件: (a) 器件外观; (b) 弯曲的器件照片

Table 2. Performance parameters of related devices

表 2. 相关器件性能参数

器件(P/N 对数)	内阻(Ω)	接触电阻(Ω)	温差(K)	输出电压(mV)	输出功率(mW)
18 对	11	9.8	5	17.6	7.04

3.5. 结论

采用电阻真空镀膜设备制得不同温度下的 p 型 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 薄膜热电材料, 对比发现制备温度对材料的热电性能会产生较大的影响, 250°C 下制得的薄膜材料具有明显的(0 1 5)晶面高度择优生长, 这种晶体结构的出现有助于提高薄膜的电导率, 同时它的塞贝克系数达到了 231 μ V/K, 是室温条件下制得的样品的 2 倍, 在温度为 27°C 时, 它具有更高的功率因子, 达到了 4.06 mW/m \cdot K², 表明了提高材料的沉积温度是提升 p 型半导体材料热电性能的有效途径。此外, 通过掩膜技术制备了柔性 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 基面外型薄膜热电器件。该器件在温差为 5 K 的条件下能够输出的最大电压为 17.6 mV, 最大输出功率为 7.04 μ W, 并且展现出极好的柔韧性和良好的力学性能, 为自供电可穿戴智能电子器件提供理论依据, 促进了电子器件的快速发展。

基金项目

国家自然科学基金项目(61474082); 河南农业大学人才引进专项(20190703Y00005 和 30501054); 河南省科技攻关项目(202102210047)。

参考文献

- [1] 籍延宝, 姚鑫锋, 袁涛, 等. 浅谈智慧农业[J]. 上海农业科技, 2019(5): 138-139.
- [2] 杨志林. 人工智能与智慧农业[J]. 当代农机, 2021(6): 47-49.
- [3] 赵东杰, 叶开勉, 温富道, 等. 智慧农业温室大棚系统研究[J]. 广东蚕业, 2021, 55(6): 29-30.
- [4] Zheng, H.Y., Liu, G.Z., Wu, W.W., *et al.* (2021) Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells with Strong Hydrophobic Barrier via Introducing Poly(vinylidene fluoride) Additive. *Journal of Energy Chemistry*, **57**, 593-600. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.09.026>
- [5] Yoo, J., Seo, G.R., Chua, M., *et al.* (2021) Efficient Perovskite Solar Cells via Improved Carrier Management. *Nature*, **590**, 587-593. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03285-w>
- [6] Jung, S., Lee, J., Hyeon, T., *et al.* (2014) Fabric-Based Integrated Energy Devices for Wearable Activity Monitors. *Advanced Materials*, **26**, 6329-6334. <https://doi.org/10.1002/adma.201402439>
- [7] Ha, M., Lim, S., Park, J., *et al.* (2015) Bioinspired Interlocked and Hierarchical Design of ZnO Nanowire Arrays for

- Static and Dynamic Pressure-Sensitive Electronic Skins. *Advanced Functional Materials*, **25**, 2840-2840. <https://doi.org/10.1002/adfm.201570129>
- [8] Kim, C.S., Yang, H.M., Lee, J., *et al.* (2018) Self-Powered Wearable Electrocardiography Using a Wearable Thermoelectric Power Generator. *ACS Energy Letters*, **3**, 501-507. <https://doi.org/10.1021/acscenergylett.7b01237>
- [9] Tian, R., Liu, Y.Q., Koumotok, K., *et al.* (2019) Body Heat Powers Future Electronic Skins. *Joule*, **3**, 1399-1403. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.03.011>
- [10] Kong, D.Y., Zhu, W., Guo, Z.P., *et al.* (2019) High-Performance Flexible Bi₂Te₃ Films Based Wearable Thermoelectric Generator for Energy Harvesting. *Energy*, **175**, 292-299. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.060>
- [11] Tan, M., Shi, X.L., Liu, W.D., *et al.* (2021) Synergistic Texturing and Bi/Sb-Te Antisite Doping Secure High Thermoelectric Performance in Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃-Based Thin Films. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article ID: 2102578. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102578>
- [12] Tan, M., Liu, W.D., Shi, X.L., *et al.* (2020) *In Situ* Crystal-Amorphous Compositing Inducing Ultrahigh Thermoelectric Performance of P-Type Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Hybrid Thin Films. *Nano Energy*, **78**, Article ID: 105379. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105379>
- [13] Feng, J.J., Zhu, W., Zhang, Z.W., *et al.* (2020) Enhanced Electrical Transport Properties via Defect Control for Screen-Printed Bi₂Te₃ Films over a Wide Temperature Range. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **12**, 16630-16638. <https://doi.org/10.1021/acscami.0c01049>
- [14] 吴瑞峰. 空穴掺杂及温度对 CrSi₂ 热电特性的影响[J]. 河南农业大学学报, 2014, 48(5): 619-622.
- [15] Chu, J., Huang, J., Liu, R.H., *et al.* (2020) Electrode Interface Optimization Advances Conversion Efficiency and Stability of Thermoelectric Devices. *Nature Communications*, **11**, 2723. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16508-x>
- [16] 赵英浩, 张瑞, 张波萍, 等. Cu_{1.8-x}Sb_xS 热电材料的相结构与电热输运性能[J]. 物理学报, 2021, 70(12): 378-386.
- [17] 李辉, 李聪, 刘小标, 等. 有序 Bi₂Te₃ 纳米柱阵列结构及其热电性能研究[J]. 材料科学, 2020(3): 135-141.
- [18] 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.
- [19] 王凯扬, 耿志挺, 乔汉森, 等. 碲化铋基热薄膜的制备及性能研究[J]. 材料化学前沿, 2017, 5(4): 104-109.
- [20] Pan, L., Liu, W.D., Zhang, J.Y., *et al.* (2020) Synergistic Effect Approaching Record-High Figure of Merit in the Shear Exfoliated N-Type Bi₂O_{2-2x}Te_{2x}Se. *Nano Energy*, **69**, Article ID: 104394. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104394>
- [21] Cheng, L., Chen, Z.G., Yang, L., *et al.* (2013) T-Shaped Bi₂Te₃-Te Heteronanojunctions: Epitaxial Growth, Structural Modeling, and Thermoelectric Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**, 12458-12464. <https://doi.org/10.1021/jp4041666>
- [22] Wu, Y.H., Yu, Y., Zhang, Q., *et al.* (2019) Liquid-Phase Hot Deformation to Enhance Thermoelectric Performance of N-Type Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions. *Advanced Science*, **6**, Article ID: 1901702. <https://doi.org/10.1002/advs.201901702>
- [23] Budnik, A.V., Rogacheva, E.I., Pinegin, V.I., *et al.* (2013) Effect of Initial Bulk Material Composition on Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Thin Films. *Journal of Electronic Materials*, **42**, 1324-1329. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2439-1>
- [24] Zou, H., Rowe, D.M. and Min, G. (2001) Growth of P- and N-Type Bismuth Telluride Thin Films by Co-Evaporation. *Journal of Crystal Growth*, **222**, 82-87. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00922-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00922-2)
- [25] Vieira, E., Figueir, A.J., Pires, A.L., *et al.* (2019) Enhanced Thermoelectric Properties of Sb₂Te₃ and Bi₂Te₃ Films for Flexible Thermal Sensors. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 1102-1116. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.324>
- [26] Tan, M., Liu, W.D., Shi, X.L., *et al.* (2019) Anisotropy Control-Induced Unique Anisotropic Thermoelectric Performance in the N-Type Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} Thin Films. *Small Methods*, **3**, Article ID: 1900582. <https://doi.org/10.1002/smt.201900582>