

Bi-Sb-Te 基热电薄膜温差电池离子束溅射制备与表征*

范平[†] 蔡兆坤 郑壮豪 张东平 蔡兴民 陈天宝

(深圳大学物理科学与技术学院, 薄膜物理与应用研究所, 深圳市传感器技术重点实验室, 深圳 518060)

(2010年11月23日收到; 2010年12月25日收到修改稿)

本文采用离子束溅射 Bi/Te 和 Sb/Te 二元复合靶, 直接制备 n 型 Bi₂Te₃ 热电薄膜和 p 型 Sb₂Te₃ 热电薄膜. 在退火时间同为 1 h 的条件下, 对所制备的 Bi₂Te₃ 薄膜和 Sb₂Te₃ 薄膜进行不同温度的退火处理, 并对其热电性能进行表征. 结果表明, 在退火温度为 150 °C 时, 制备的 n 型 Bi₂Te₃ 热电薄膜的 Seebeck 系数最大, 为 $-148 \mu\text{VK}^{-1}$, 功率因子也达到最大, 为 $0.893 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$; 在退火温度为 200 °C 时, 制备的 p 型的 Sb₂Te₃ 热电薄膜的 Seebeck 系数为 $+117 \mu\text{VK}^{-1}$, 功率因子达到最大, 为 $0.797 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. 因此, 本文分别选取了 150 °C 退火温度下制备的 Bi₂Te₃ 薄膜和退火温度为 200 °C 下制备的 Sb₂Te₃ 薄膜作为薄膜温差单体电池的 p 型和 n 型薄膜层. 结果表明, 在冷热端温差为 50 K 的条件下, 薄膜温差单体电池的输出电压为 15.26 mV, 最大的输出功率为 0.129 μW .

关键词: 薄膜温差电池, Sb₂Te₃ 薄膜, Bi₂Te₃ 薄膜, 离子束溅射

PACS: 84.60.Rb, 85.80.Fi, 73.50.Lw, 81.15.Cd

1. 引言

伴随着 21 世纪世界人口的增长和经济的发展, 全球性的环境恶化和能源危机正威胁着人类长期稳定发展, 各国政府对绿色环保技术的研究与利用给予了前所未有的关注与支持^[1]. 温差发电是利用热电转换材料将热能转化为电能的全静态直接发电方式, 具有设备结构紧凑、性能可靠、运行时无噪声、无磨损、无泄漏、移动灵活等优点^[2-4]. 近几年随着能源与环境问题的日益突出和燃料电池的实用困难, 温差电池作为适应范围广和符合环保的绿色能源技术吸引了越来越多人的关注. 从 20 世纪 90 年代初期起, 逐渐形成了两个大的研究方向: 一是开发新型块体材料, 二是对低维材料的研究^[5,6]. 相比于块状材料温差电池, 薄膜温差电池不仅具有体积小、重量轻的优势, 还具有更高的 ZT 值, 同时降低了昂贵的材料消耗. 研究发现, 纳米结构的温差电材料具有的量子效应可使温差电材料的热电转换效率大大提高^[7].

最近, 我们提出了新的温差电池及其制作方法^[8], 用物理气相沉积方法直接制备薄膜温差电池. 热电材料的选取直接关系到薄膜温差电池的性能. Bi₂Te₃ 基热电材料是研究最早最成熟的热电材料之一, 具有较大的 Seebeck 系数和较低的热导率^[9-13]. Sb₂Te₃ 基热电材料具有非常优良的热电性能, 是制备高性能热电薄膜器件的材料之一^[14-17]. 因此, 本文采用离子束溅射 Bi/Te 和 Sb/Te 二元复合靶, 沉积制备 n 型的 Bi₂Te₃ 热电薄膜和 p 型的 Sb₂Te₃ 热电薄膜, 对不同退火温度处理下 Bi₂Te₃ 薄膜和 Sb₂Te₃ 薄膜的热电性能进行比较, 选取性能较优的 Bi₂Te₃ 热电薄膜和 Sb₂Te₃ 热电薄膜制备薄膜温差单体电池.

2. 实验方法

采用 FJL520 型超高真空双离子束溅射仪溅射 Bi/Te 和 Sb/Te 二元复合靶, 通过调整被溅射的复合靶靶材面积比例和退火条件, 制备 n 型 Bi₂Te₃ 热电薄膜和 p 型 Sb₂Te₃ 热电薄膜. 沉积时的本底真空

* 深圳市南山区高等院校、科研机构研发项目(批准号: 南科院 2009035)和深圳大学应用技术开发项目(批准号: 201059)资助的课题.

[†] E-mail: fanping@szu.edu.cn

为 8.0×10^{-4} Pa, 工作真空为 6.5×10^{-2} Pa. 衬底是厚度为 1.5 mm、边长为 30 mm 的正方形钠钙玻璃, 沉积时间都为 90 min. 在室温下制备完成 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 热电薄膜后, 在真空度大于 8.0×10^{-4} Pa 下进行退火处理, 退火温度分别为 100 °C, 150 °C, 200 °C 和 250 °C. 使用薄膜 Seebeck 系数测量仪、四探针导体/半导体电阻测量仪 (SB100A/2) 和台阶仪 (Veeco Dektak 150) 对薄膜热电性能以及厚度进行表征. 选取最优制膜条件制备单体电池, 具体过程为在绝缘基片一面镀上 p 型 Sb_2Te_3 热电薄膜, 并进行 200 °C 的退火处理; 另一面镀上的 n 型 Bi_2Te_3 热电薄膜并进行 150 °C 的退火处理. 在 p 型薄膜和 n 型薄膜交替处增设导电层, 形成薄膜温差单体电池. 采用 I/U 测量系统测量单体电池随温度变化的输出电压和短路电流.

3. 实验结果与讨论

3.1. 不同退火温度条件下 Bi_2Te_3 热电薄膜测量结果与分析

图 1 为 Bi_2Te_3 薄膜的 Seebeck 系数、电导率与不同退火温度的关系图. 由图 1 (a) 可见, 负的 Seebeck 系数 (α) 表明本实验制备的 Bi_2Te_3 薄膜为 n 型薄膜, 随退火温度的增加, 其先增大后减小. 当退火温度为 150 °C 时, α 值达到最大, 为 $-148 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$. 由图 1 (b) 可见, 电导率 σ 随退火温度的增加呈现出增大的趋势, 退火温度增大至 250 °C 时, σ 值有明显增大.

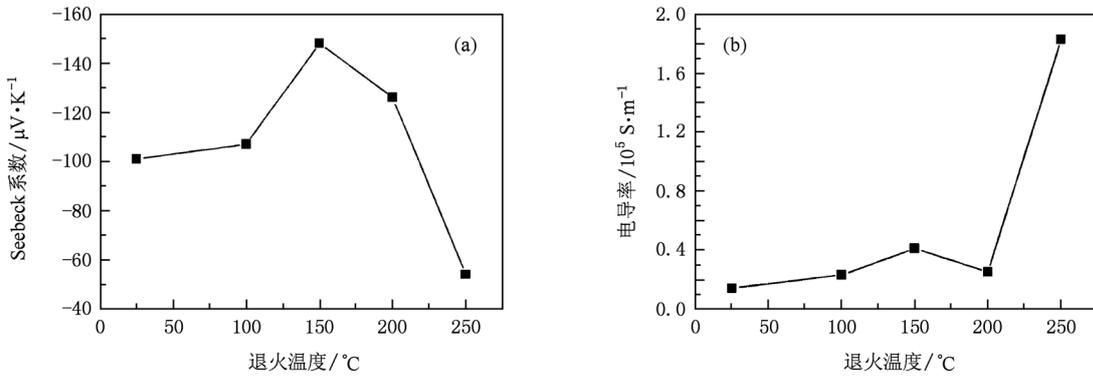


图 1 Bi_2Te_3 薄膜的 Seebeck 系数、电导率与不同退火温度的关系图 (a) Seebeck 系数; (b) 电导率

在杂质半导体中, α 和 σ 可表示为^[12]

$$\alpha = \frac{k_0}{q} \left[\left(\frac{5}{2} + F \right) + \ln \frac{2(2\pi m_n^* k_0 T)^{3/2}}{h^3} - \ln p \right],$$

$$\sigma = pq\mu,$$

其中, k_0 是玻耳兹曼常数; q 是空穴电量; F 是散射因子; m_n^* 是载流子有效质量; h 是普朗克常数; p 是载流子浓度; μ 是载流子迁移率. 载流子有效质量 m_n^* 、载流子浓度 p 及载流子迁移率 μ 则受到载流子类型及晶格结构等的影响; 而薄膜的散射因子 F 主要受到界面散射、杂质散射及晶格缺陷等因素影响. 如图 1 所示, Seebeck 系数 (α) 随退火温度的增加而先增大后减小, 原因可能是随着退火温度的增加, 晶粒结合更加紧密, 化合物形成加剧, 有利于 Bi_2Te_3 薄膜的完全生长, 在一定程度上减小了载流子浓度, 增加了晶格散射, Seebeck 系数 α 值呈上升趋势; 在退火温度为 250 °C 时, 熔点较低的 Bi 较 Te

更容易挥发而减少, 导致 Te 出现过剩情况, 从而导致了载流子浓度 p 迅速增加, α 值下降. 电导率 σ 随退火温度的增加而呈现出增大的趋势的原因可能是随着退火温度的增加, 消除了薄膜沉积过程中的一些沟壑, 有利于迁移率的提高, 使得电导率 σ 得到增大, 在退火温度增大到为 250 °C 时, 由于载流子浓度 p 迅速增加, 导致 σ 值增大明显.

图 2 为 Bi_2Te_3 薄膜的功率因子与不同退火温度的关系图, 从图中可以看出, 随着退火温度的增加, 功率因子先增大后减小. 原因是功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 随着 Seebeck 系数 α 和电导率 σ 的变化而发生改变. 当退火温度为 150 °C 时, 功率因子达到最大, 为 $0.893 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$. 上述结果可以说明, 退火温度对 Bi_2Te_3 薄膜的热电性能有着较大的影响, 因此, 选择适当的退火温度, 是提高 Bi_2Te_3 薄膜的热电性能的重要因素之一.

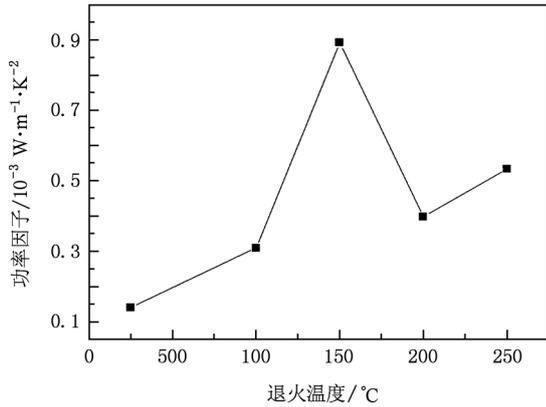


图2 Bi₂Te₃ 薄膜的功率因子与不同退火温度的关系图

3.2. 不同退火温度条件下 Sb₂Te₃ 热电薄膜测量结果与分析

图3为 Sb₂Te₃ 薄膜的 Seebeck 系数、电导率与不同退火温度的关系图,正的 Seebeck 系数(α)表明了制备的 Sb₂Te₃ 薄膜为 p 型薄膜.从图3(a)可以

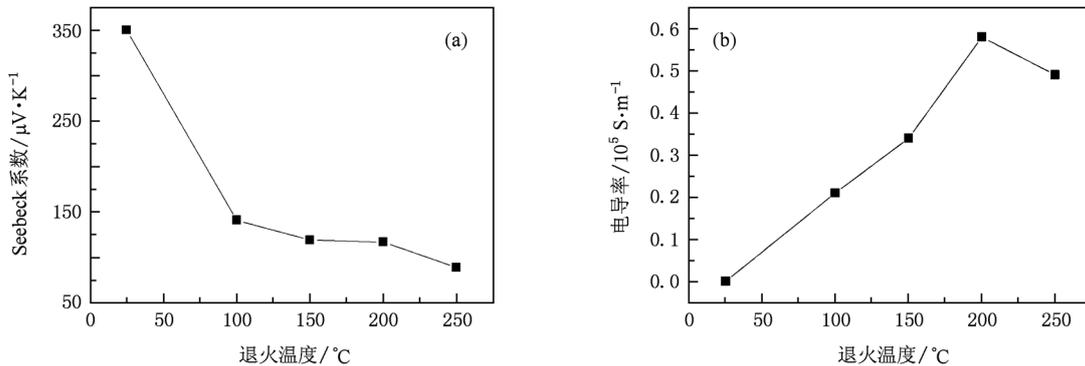


图3 Sb₂Te₃ 薄膜的 Seebeck 系数、电导率与不同退火温度的关系图 (a) Seebeck 系数; (b) 电导率

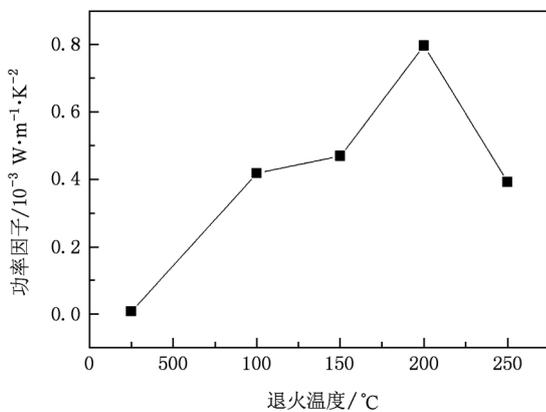


图4 Sb₂Te₃ 薄膜的功率因子性能与不同退火温度的关系图

看出,随着退火温度的增加, α 呈现出减小的趋势.原因可能是在退火过程中,颗粒结合更加紧密,减少了界面散射,导致 α 的减小.由图3(b)可见,电导率 σ 随着退火温度的增加,先增加后减小,在退火温度为 200 °C 时, σ 为最大,达到 $0.58 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$.这可能是由于随着退火温度的增加,晶格振动增强,载流子相互作用加剧,导致迁移率增大,使得 σ 值增大,随着退火温度的继续升高,Sb₂Te₃ 薄膜在晶格缺陷增多,阻碍载流子的运动,减小了迁移率,导致 σ 值的下降.

图4为 Sb₂Te₃ 薄膜的功率因子性能与不同退火温度的关系图.从图中可以看出,随着退火温度的增加,功率因子($\alpha^2 \sigma$)先增大后减小,原因是随着退火温度的增加,Seebeck 系数 α 和电导率 σ 发生变化.当退火温度为 200 °C 时,功率因子达到最大,为 $0.797 \times 10^{-3} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$.上述结果可以表明,不同退火温度对 Sb₂Te₃ 薄膜的热电性能影响较大,同样,选择适当的退火温度,也是提高 Sb₂Te₃ 薄膜的热电性能的重要因素之一.

3.3. 薄膜温差单体电池的制备与性能分析

图5为薄膜温差单体电池的整体结构图.如图所示,1,2为单体电池的两个输出电极,3,4为 p, n 型两面薄膜,5为玻璃基片,6为增设在 pn 结上的导电层.

图6是 pn 结在未增设导电层和增设导电层两种连接方式下单体电池的输出伏安特性曲线,结果显示,增设导电层后单体电池的内电阻减小为未增设导电层的四分之一.由此可见,在 pn 结上增设导电层,使得单体电池在输出电压一定时,降低了单体电池内阻消耗功率,输出功率得到提高.

图7为已增设导电层的薄膜温差单体电池的电

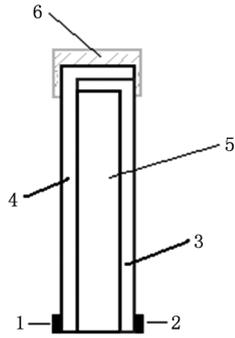


图5 薄膜温差单体电池的整体结构图 (1,2 为两个电极,3,4 为 pn 型两面薄膜,5 为玻璃基片,6 为导电层)

学性能与温差关系图. 由图 7(a) 和(b) 可以看出, 随着单体电池的冷端和热端温差的增加, 单体电池的输出电压 V_0 和短路电流 I_0 呈正比例增加. 当冷热端温差为 50 K 时, 单体电池的输出电压为 15.26 mV, 短路电流为 33.85 μ A. 单体电池的输出功率可用公式 $P = R_L [V_0 / (R_L + r)]^2$ 来表示, 其中 R_L 为负载电阻, r 为单体电池内阻. 当 $R_L = r$, 输出功率最大^[18], 表示为 $P_{\max} = V_0 I_0 / 4$. 由图 7(c) 可以看出, 随着冷端和热端温差的增加, 单体电池的最大输出功率呈抛物线型增大. 当温差为 50 K 时, 单体电池的最大输出功率达到 0.129 μ W. 较参考文献 [18] 中

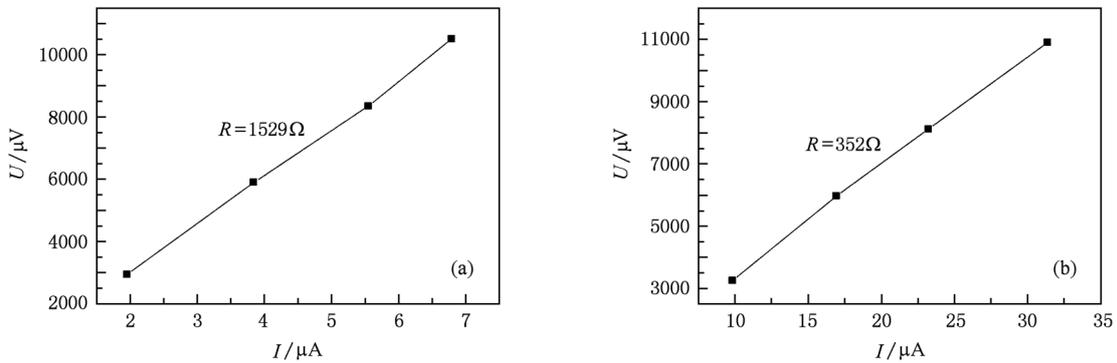


图6 pn 结在未增设导电层和增设导电层两种连接方式下单体电池的输出伏安特性曲线 (a) 未增设导电层; (b) 增设导电层

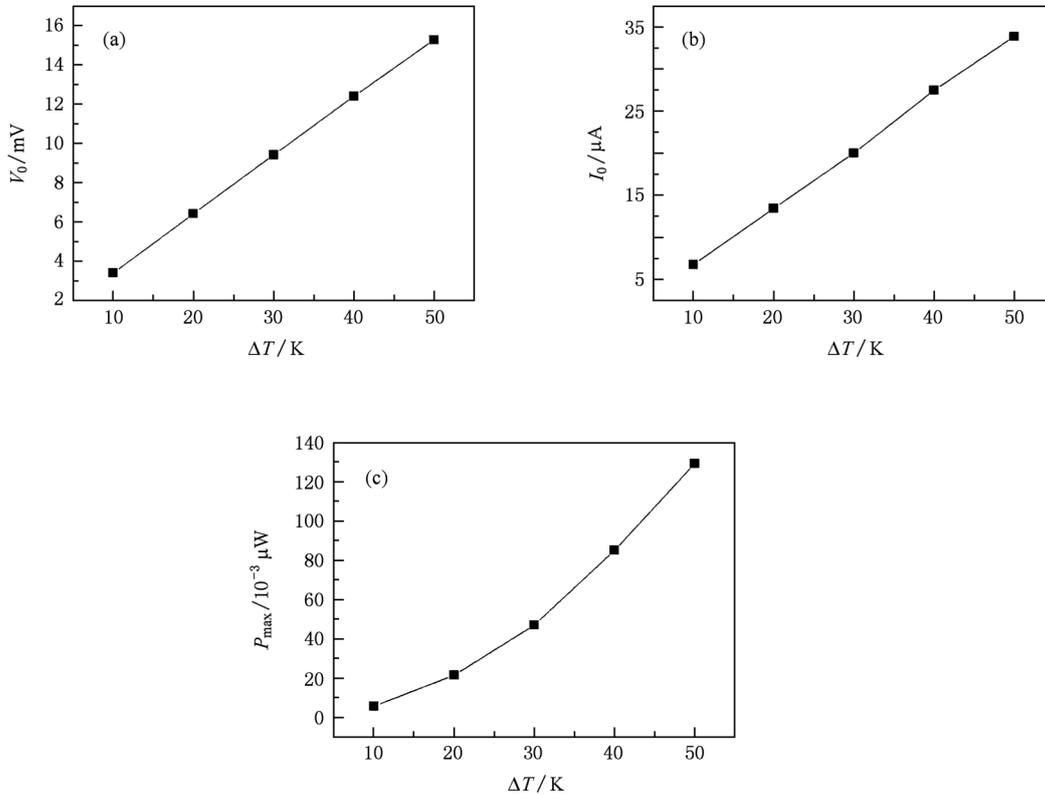


图7 薄膜温差单体电池的电学性能与冷热端温差的关系图 (a) 输出电压; (b) 短路电流; (c) 最大输出功率

利用闪蒸法制备的薄膜温差电池,我们制备的单体电池性能较优.上述结果表明,由 p,n 型热电薄膜组成的单体温差电池能够输出稳定的输出电压、开路电流和输出功率,证明了此薄膜温差电池结构的可行性.

4. 结 论

本文利用离子束溅射二元靶材沉积 n 型的 Bi_2Te_3 热电薄膜和 p 型的 Sb_2Te_3 热电薄膜,并对其

进行不同温度的退火处理,测量结果表明,在退火温度为 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备的 Bi_2Te_3 热电薄膜的功率因子较优,在退火温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下制备的 Sb_2Te_3 热电薄膜的功率因子较优.采用性能较优的 p 型和 n 型热电薄膜制备了薄膜温差单体电池,并增设导电层,结果表明,所制备的单体薄膜温差电池能够输出稳定的电压、电流,证明此薄膜温差电池结构的可行性.如何提高此新型温差电池的输出功率、优化电池性能,是今后研究的重点.

- [1] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [2] DiSalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [3] Wei Wang, Falong Jia, Qinghua Huang, Jianzhong Zhang 2005 *Microelectronic Engineering* **77** 223
- [4] Ichiro Matsubara, Ryoji Funahashi, Tomonari Takeuchi, Satoshi Sodeoka, Tadaaki Shimizu, Kazuo Ueno 2001 *American Institute of Physics* **78** 3627
- [5] Wenjie Xie, Jian He, Hye Jung Kang, Xinfeng Tang, Song Zhu, Mark Laver, Shanyu Wang, John, Paothep Pichanusakorn, Prabhakar Bandaru 2010 *Science and Engineering R* **67** 19
- [6] Copley R D, Brown C M, Zhang Q J, Tritt T M 2010 *Nano Lett.* **10** 3283
- [7] Mu W D, Cheng H F, Tang G P, Wu Z Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1212 (in Chinese) [穆武第、程海峰、唐耿平、吴志桥 2009 物理学报 **58** 1212]
- [8] Fan P, Zhang D P, Liang G X, Zheng Z H 2009 *State Intellectual Property Office of P. R. C* CN101483218 (in Chinese) [范平、张东平、梁广兴、郑壮豪 2009 中华人民共和国国家知识产权局 CN101483218]
- [9] Kwon S D, Ju B K, Yoon S J, Kim J S 2009 *Journal of Electronic Materials* **38** 920
- [10] Liao C N, She T H 2007 *Thin Solid Films* **515** 8059
- [11] Jiang M B, Wu Z X, Zhou M, Huang R J, Li L F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 7314 (in Chinese) [蒋明波、吴智雄、周敏、黄荣进、李来风 2010 物理学报 **59** 7314]
- [12] Zheng Z H, Fan P, Liang G X, Zhang D P, Cai X M, Chen T B 2010 *Journal of Physics and Chemistry of Solid* **71** 1713
- [13] Helin Zou, Rowe D M, Gao Min 2001 *Journal of Crystal Growth* **222** 82
- [14] Fan P, Zheng Z H, Liang G X, Cai X M, Zhang D P 2010 *Chin. Phys. Lett.* **27** 087201
- [15] Fan P, Zheng Z H, Liang G X, Zhang D P, Cai X M 2010 *Journal of Alloys and Compounds* **505** 278
- [16] Gao X H, Yang Q Y, Zhu W, Bao S Q, Pan X A, Duan X K 2006 *Science in China Series E* **1273** (in Chinese) [部鲜辉、杨君友、朱文、侯杰、鲍思前、樊希安、段兴凯 2006 中国科学 E **36** 1273]
- [17] Fan P, Zheng Z H, Liang G X, Zhang D P, Cai X M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1243 (in Chinese) [范平、郑壮豪、梁广兴、张东平、蔡兴民 2010 物理学报 **59** 1243]
- [18] Takashiri M, Shirakawa T, Miyazaki K, Tsukamoto T 2007 *Sensors and Actuators A* **138** 329

Fabrication and characterization of Bi-Sb-Te based thin film thermoelectric generator prepared by ion beam sputtering deposition*

Fan Ping[†] Cai Zhao-Kun Zheng Zhuang-Hao Zhang Dong-Ping Cai Xing-Min Chen Tian-Bao

(College of Physical Science and Technology, Institute of Thin Film Physics and Applications, Shenzhen

key laboratory of sensor technology, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

(Received 23 November 2010; revised manuscript received 15 December 2010)

Abstract

In this paper, N-type Bi₂Te₃ and p-type Sb₂Te₃ thermoelectric thin films are deposited by ion beam sputtering with Bi/Te and Sb/Te binary compound target. Sb₂Te₃ thin films and Bi₂Te₃ thin films are annealed at different annealing temperatures for 1 h and their thermoelectric properties are characterized. When the annealing temperature is 150 °C, both the Seebeck coefficient and power factor of the Bi₂Te₃ thin films have maximal values of $-148 \mu\text{VK}^{-1}$ and $0.893 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ respectively. Sb₂Te₃ thermoelectric thin film has a seebeck coefficient of $117 \mu\text{VK}^{-1}$ and a maximal power factor of $0.797 \times 10^{-3} \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ when the annealing temperature is 200 °C. Therefore, Sb₂Te₃ thin films at the annealing temperature of 200 °C and Bi₂Te₃ thin films at the annealing temperature of 150 °C are selected to fabricate the single thin film thermoelectric generation. When the temperature difference between the cold side and the heat side is 50K, the output voltage of the single thin film thermoelectric generation is 15.26 mV and the maximal output power is 0.129 μW .

Keywords: thin film thermoelectric generation, Bi₂Te₃ thin film, Sb₂Te₃ thin film, ion beam sputtering

PACS: 84.60.Rb, 85.80.Fi, 73.50.Lw, 81.15Cd

* Project supported by the Institutes of Scientific Research from Nanshan District of Shenzhen (Grant No. 2009035) and the Applied Technology Development of Shenzhen University (Grant No. 201059).

[†] E-mail: fanping@szu.edu.cn