

## 高性能 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 热电薄膜的可控生长

陈赞斐 魏锋 王赫 赵未昀 邓元

### Structural control for high performance $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ thermoelectric thin films

Chen Yun-Fei Wei Feng Wang He Zhao Wei-Yun Deng Yuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 207303 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211090

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 硒化亚铜薄膜热电性能研究进展

Research progress of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  thin film thermoelectric properties

物理学报. 2021, 70(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201677>

#### 磁控溅射法生长 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoFeB}$ 双层异质结太赫兹发射

Terahertz emission generated from  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoFeB}$  heterostructures grown by magnetron sputtering

物理学报. 2020, 69(20): 200705 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200634>

#### 引入籽晶层的物理溅射生长 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 外延薄膜特性研究

Characteristics of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  epitaxial films on seed layer grown by magnetron sputtering

物理学报. 2020, 69(22): 228103 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200810>

#### 高压烧结制备Tb掺杂n型 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Tb}_x)_2(\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1})_3$  fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

#### 单靶溅射制备铜锌锡硫薄膜及原位退火研究

Fabrication of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sputtering quaternary compound target and the research of in-situ annealing

物理学报. 2017, 66(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.226801>

#### F, Al共掺杂 $\text{ZnO}$ 透明导电薄膜的制备及掺杂机理研究

Insight of the doping mechanism of F and Al co-doped  $\text{ZnO}$  transparent conductive films

物理学报. 2020, 69(19): 197801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200580>

专题: 热电材料及应用物理

高性能  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  热电薄膜的可控生长\*陈赞斐<sup>1)</sup> 魏锋<sup>1)</sup> 王赫<sup>1)</sup> 赵未昀<sup>1)†</sup> 邓元<sup>1)2)‡</sup><sup>1)</sup> (北京航空航天大学杭州创新研究院, 杭州 310052)<sup>2)</sup> (北京航空航天大学, 前沿科学技术创新研究院, 北京 100083)

(2021年6月8日收到; 2021年7月2日收到修改稿)

碲化铋基材料一直被认为是室温下性能最优异的热电材料之一,也是商用热电器件首选的块体材料.然而面对柔性或高密度设备等应用需求时,薄膜热电材料比块体材料更具优势.因此,提升薄膜材料热电性能及可控制备技术至关重要.与碲化铋基块体材料和P型碲化铋基薄膜相比,N型碲化铋基薄膜的性能相对偏低.本工作利用磁控溅射法制备了一系列N型碲化铋基薄膜,研究衬底温度和工作压强对薄膜生长模式的影响规律,从而通过溅射参数精确调控薄膜的形貌、结构和生长取向,在合适的衬底温度和工作压强的共同作用下,制备出(001)方向层状生长的高质量致密薄膜.由于层状结构薄膜具有超高的面内载流子迁移率,该薄膜实现了大于 $10^5$  S/m的超高电导率.由于兼具高电导率与高Seebeck系数,该层状薄膜试样在室温下的功率因子高达 $42.5 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ ,克服了N型碲化铋基薄膜材料难以匹配P型碲化铋基薄膜材料的困难.

关键词:  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜, 磁控溅射, 热电, 功率因子

PACS: 73.50.Lw, 84.60.Rb

DOI: 10.7498/aps.70.20211090

## 1 引言

热电材料可以将热能直接转换为电能,因此在能源领域有重要应用潜力,并吸引了大量科学研究.基于热电材料的热电器件可利用太阳能、体热、地热、废热等以热能形式存在的能量发电<sup>[1-4]</sup>,而其能量转换性能通常可用无量纲的热电优值 $ZT$ 表征,

$$ZT = S^2\sigma T/\kappa,$$

式中, $S$ 为Seebeck系数, $\sigma$ 为电导率, $T$ 为绝对温度, $\kappa$ 为热导率.因此,通常提升热电材料性能的手段主要分为两种,即提升功率因子 $\text{PF} = S^2\sigma$ 或降低热导率 $\kappa$ .

近年来,研究人员在发展及优化如 $\text{SnTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,

$\text{PbTe}$ 等各种热电材料中取得了大量进展<sup>[5]</sup>.这些热电材料中室温性能最佳的多为 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基合金,此类合金材料也是现有热电发电、制冷器件中的主流材料.例如P型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 可拥有高达 $40 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ 的功率因子,而N型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 材料功率因子也可达到 $30 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ 以上<sup>[6-9]</sup>.然而随着微型发电器件市场的增长,基于块材热电材料的器件在小型化方面遇到了严峻挑战<sup>[3,10]</sup>.块状热电材料一般厚度较大,难以应用于微型或柔性电子、热电器件,为克服这一困难,许多研究者转而发展 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基薄膜热电材料,推动了这一领域的发展壮大.提升薄膜热电材料性能的关键在于优化合金组分与微观结构.一方面,合理的合金元素组分可用于调控载流子浓度和电子能带结构,从而提升材料Seebeck系数<sup>[11]</sup>;另一方面,由于 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 基材料的各向异性,沿特定取向生长的薄膜晶体也对性能

\* 国家重点研发计划(批准号: 2018YFA0702100)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhaowylh@buaa.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: dengyuan@buaa.edu.cn

优化起到关键影响,例如沿(001)方向生长的层状薄膜与沿(015)方向生长的薄膜相比,面内电导率与迁移率有显著提升<sup>[12]</sup>.可用于制备Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电薄膜的生长技术包括闪蒸法、脉冲激光沉积(PLD)、分子束外延(MBE)、有机金属化学气相沉积(MOCVD)等,此类技术已成功应用于高性能Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电薄膜制备.例如TakaHshiri等<sup>[13]</sup>利用闪蒸法制得了室温功率因子达35.6 μW/(cm·K<sup>2</sup>)得Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>薄膜;Parashchuk等<sup>[14]</sup>利用闪蒸法在柔性聚酰亚胺衬底上制得了功率因子达30.4 μW/(cm·K<sup>2</sup>)的Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>薄膜;Bassi等借助PLD制备的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜功率因子为20 μW/(cm·K<sup>2</sup>)<sup>[15]</sup>;Peranio等通过MBE制备的Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜室温功率因子为29.0 μW/(cm·K<sup>2</sup>)<sup>[16]</sup>.除此以外,与前述方法相比,磁控溅射法是一种简单、低成本、高费效比的物理沉积方法.例如Zhu等<sup>[17]</sup>以磁控溅射法制备了功率因子高达48.2 μW/(cm·K<sup>2</sup>)的P型Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>热电薄膜.此外Mu等<sup>[18]</sup>借助在共溅过程中同步原位结晶,制得了功率因子为38.0 μW/(cm·K<sup>2</sup>)的P型Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>薄膜,Deng等<sup>[19]</sup>还利用类似方法制得了功率因子超过30 μW/(cm·K<sup>2</sup>)的N型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>薄膜.然而以磁控溅射法制备N型高功率因子Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>薄膜的相关报道仍十分有限<sup>[20-22]</sup>,且N型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>基热电薄膜的功率因子仍有待继续提高,以匹配相似P型材料的高热电优值,从而实现高热电转换效率的器件制备.

本文报道一种用于制备高性能N型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>热电薄膜的简单可靠的磁控共溅方法.通过该研究,探索了磁控溅射中各参数对薄膜生长的影响,通过分析不同溅射时间下薄膜的结构、形貌,借助理论分析深入理解该方法制得薄膜的层状生长过程,进而找到制备致密层状生长Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>薄膜所需要的溅射条件.本研究中制得的N型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>可具备高达84.2 cm<sup>2</sup>/(V·s)的载流子迁移率与42.5 μW/(cm·K<sup>2</sup>)的室温功率因子,达到块状热电材料性能水准,并可匹配P型Bi-Te基薄膜材料,以期满足薄膜热电器件的材料需求.

## 2 实验

实验所用Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>靶材(99.99%)、Te靶材(99.99%)均购于杭州凯亚达半导体材料有限公司. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>薄膜通过磁控溅射(FJL005CA,

中国科学院沈阳科学仪器有限公司)沉积在AlN基底上.基底被切成4 cm×2 cm大小,并先后用丙酮、酒精超声清洗10 min. Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub>靶使用直流12 W, Te靶使用射频25 W.开始溅射前,仪器腔室内先抽真空至8.0×10<sup>-4</sup> Pa以下,并依照实验设计设置不同衬底温度(350 °C或450 °C)、氩气环境工作气压(1 Pa, 2 Pa, 3 Pa)、溅射时间(1 h, 2 h, 3 h).各试样的命名及对应具体制备参数如表1所示.溅射完成后,待衬底温度降至80 °C以下再取出薄膜试样.

表1 不同试样的制备参数  
Table 1. Sputtering parameters of all the samples.

试样	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3-x</sub> Se <sub>x</sub> 直流靶功率/W	Te射频靶功率/W	气压/Pa	温度/°C	时间/h
BTS1	12	25	3	350	2
BTS2	12	25	1	450	2
BTS3	12	25	2	450	2
BTS4	12	25	3	450	2
BTS5	12	25	3	450	1
BTS6	12	25	3	450	3

薄膜的表面及断面形貌通过扫描电镜表征分析(SEM, Carl Zeiss GmbH, Sigma 300),元素成分由能量色散X射线谱(EDS, Oxford)分析得到,晶体结构通过X射线衍射仪(XRD, Rigaku, Ultima VI)分析.各试样在40—200 °C间的Seebeck系数、电导率由CTA-3S(Cryoall Co., Ltd)测得. Seebeck系数、电导率测试时,直接将薄膜材料连同AlN衬底固定于仪器中,无需去除衬底.电导率测试所需薄膜厚度由SEM断面表征得到.各试样在室温下的载流子浓度和迁移率由霍尔测试系统(Nanomagnetics, ezHEMS500)测试得到.

## 3 结果与讨论

磁控溅射中衬底温度和气压对薄膜的生长起着重要的作用.本工作首先通过改变衬底温度和气压制备了一系列Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>薄膜试样(试样BTS1-4),溅射时间均为2 h,并通过SEM对其表面及断面形貌做了细致分析(图1).在衬底温度与气压的共同作用下,沉积在衬底的Bi<sub>2</sub>Te<sub>3-x</sub>Se<sub>x</sub>晶粒可以形成致密层状生长薄膜.通过各试样断面形貌SEM图可发现,衬底温度较高(450 °C)时,

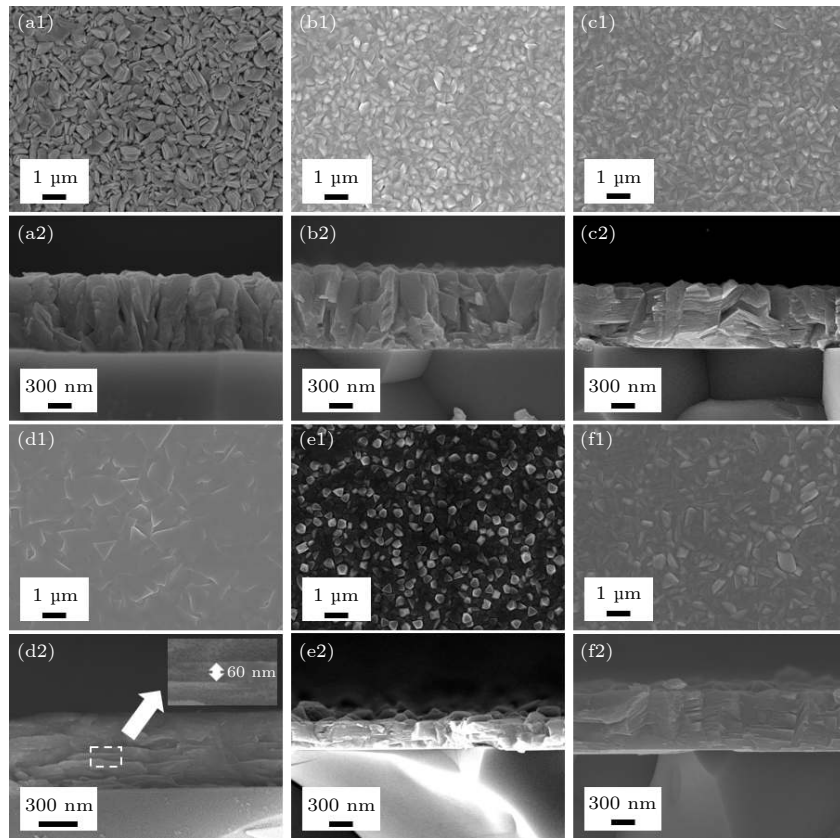


图 1 各  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜试样表面及断面形貌 (a) BTS1; (b) BTS2; (c) BTS3; (d) BTS4; (e) BTS5; (f) BTS6

Fig. 1. Surface and cross-section morphology of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin films: (a) BTS1; (b) BTS2; (c) BTS3; (d) BTS4; (e) BTS5; (f) BTS6.

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜更容易呈范德瓦耳斯层状结构生长. 当衬底温度为  $350\text{ }^\circ\text{C}$  时,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  晶粒呈三维岛状生长 (图 1(a2)). 同时, 从薄膜形貌表面看 (图 1(a1)), 片状  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  晶粒多为垂直于衬底, 薄膜表面形貌较为疏松. 而 3 个在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  制备的薄膜试样 (BTS2, BTS3, BTS4), 断面形貌均可见平行于衬底的层状结构. 通过比较 3 个在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  制备的试样, 研究发现随着制备气压的升高, 层状结构越来越明显. BTS2, BTS3, BTS4 分别为 1, 2, 3 Pa 条件下生长的试样. 其中, BTS2 试样靠近衬底部分呈层状生长, 随后呈岛状生长形成柱状晶 (图 1(b2)); BTS3 试样断面形貌显示以层状结构为主, 但有部分位置出现岛状生长趋势 (图 1(c2)); 而 BTS4 表面形貌最为致密且断面均为层状结构 (图 1(d1)和图 1(d2)). 由此可见, 通过衬底温度的改变可以调控薄膜初始取向, 而通过气压的改变可以调控薄膜后续生长规律.

采用 XRD 进一步分析了薄膜取向 (图 2). XRD 图谱中所有峰都对应  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  及 AlN 衬底, 没有其他杂质峰. 在  $350\text{ }^\circ\text{C}$  制备的 BTS1 以 (015)

取向为主, 平行于基底方向的 (006) 和 (0015) 取向较弱. 在  $450\text{ }^\circ\text{C}$  制备的 3 个试样, (001) 方向的峰 (006) 和 (0015) 的强度随压强的增大而逐渐增强. 其中 1 Pa 气压下生长的试样 BTS2 主峰为 (015), 但 (001) 方向的两个峰相对强度比 BTS1 试样强. 2 Pa 气压下生长的试样 BTS3 主峰为 (006), 证明该薄膜主要取向为平行于基底的 (001) 取向. 而在 3 Pa

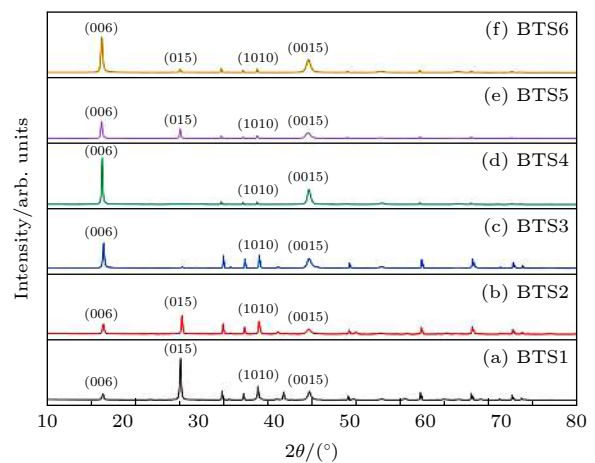


图 2 各  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜试样 XRD 图谱

Fig. 2. XRD patterns of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin films.

气压下生长的试样 BTS4, (006) 和 (0015) 峰值强度远高于其他, 并且没有对应 (015) 方向的峰. XRD 结果与 SEM 结果一致, 均可证在衬底温度为 450 °C 时, 薄膜中 (00l) 方向层状生长相较于 350 °C 时更为明显; 同时, 气压的增大也有助于层状结构的形成和保持.

为进一步细致分析磁控溅射法生长  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜的过程, 在试样 BTS4 的基础上, 分别缩短和延长溅射时间制备了 BTS5 和 BTS6, 并对其形貌及 XRD 进行分析. 3 个试样溅射温度和压强均为 450 °C 和 3 Pa, BTS4, BTS5, BTS6 的溅射时间分别为 2 h, 1 h, 3 h. 从断面图 (图 1(e2) 和 (f2)) 和 XRD (图 2) 图谱可见, BTS5 和 BTS6 同样也以 (00l) 方向生长为主. BTS5 的表面形貌显示, 在溅射 1 h 后, 薄膜表面存在许多小晶粒, 并未形成一个致密的表面. 当溅射时间延长至 2 h 后 (试样 BTS4), 薄膜表面晶粒长大并形成平整且致密的表面. 当溅射时间继续延长至 3 h 后, 试样 BTS6 的表面再次出现分散的晶粒 (图 1(f1)); 而从断面看 (图 1(f2)), 除表面有分散晶粒没有形成层状结构外, 薄膜底部均为层状结构. 由此可以推测层状薄膜的形成可以分为几个阶段 (图 3). 首先, 原子以晶粒状沉积在衬底上但尚未形成层状薄膜. 由于  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  晶粒中的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  五原子层表面 Te 原子间的范德瓦耳斯力比较小, 薄膜在平面

方向更倾向于形成化学键 [23]. 从实验结果可知, 450 °C 的温度相比于 350 °C 更有助于薄膜在平行于衬底的方向形成层状生长结构, 使得原子在平面方向通过化学键连接, 形成较大的  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  晶粒. 在足够的沉积时间后,  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  晶粒在衬底上形成一层 (00l) 方向的致密层状薄膜. 随后, 新的粒子沉积在致密薄膜表面, 开始第二层薄膜的生长. 从试样 BTS4 的断面放大图看, 每个周期生长的薄膜层厚度约 60 nm (图 1(d2)).

以下理论模型可以进一步解释衬底温度与气压在  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜生长过程中的影响. 在磁控溅射过程中, 从靶材溅射出的原子落在衬底上可能被捕获、成核或者蒸发, 其过程主导因素为衬底温度. 当衬底温度足够高时, 原子更容易扩散到低能量处成键, 随后沿衬底平面方向形成一层薄膜. 如果温度不够高, 原子会被已经存在的岛状晶粒捕捉、吸附并由范德华力连接, 则不易形成层状生长. 较低的原子岛饱和密度有利于实现薄膜层状生长, 而其饱和密度与衬底温度反相关, 其温度可用下式描述 [24,25]:

$$N = N_0 \exp(\varphi/kT),$$

其中,  $\varphi$  为原子在位点间迁移的能垒高度,  $T$  为衬底温度,  $N_0$  为表面可吸附入射原子的位点密度.  $N_0$  可由下式决定:

$$N_0 = nR\tau,$$

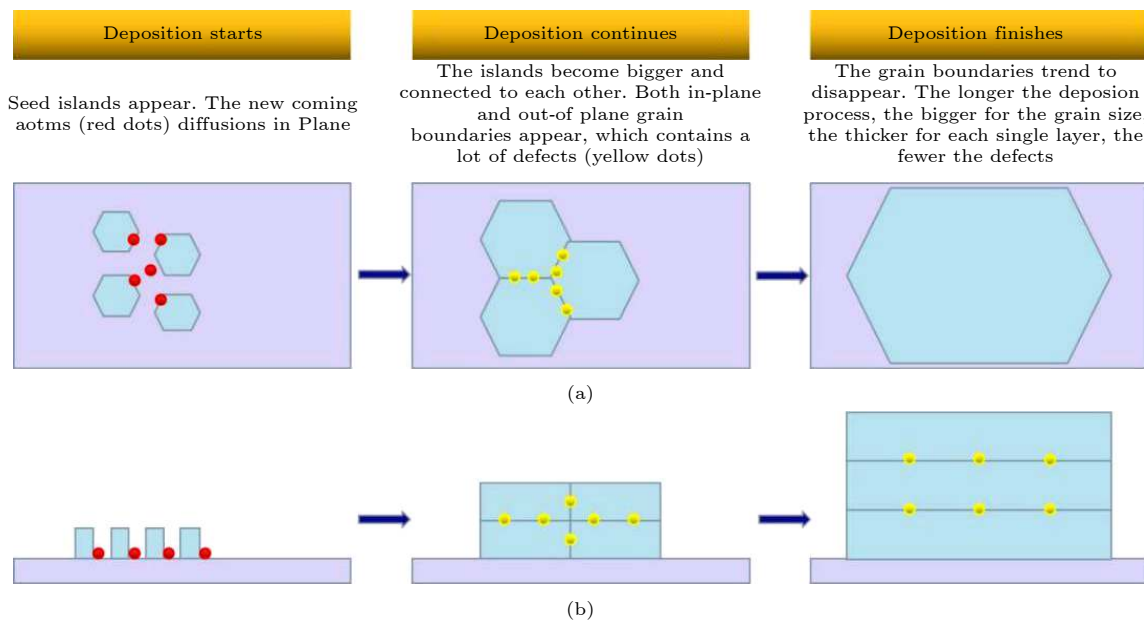


图 3  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜层状生长过程示意图 (a) 表面形貌; (b) 断面形貌

Fig. 3. Schematic diagram showing the growing process of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin film with 2-D layered structure in (a) top view and (b) cross sectional view.

式中,  $n$  为原子在表面时可经过的位点数,  $R$  为原子入射率,  $\tau$  为原子再次离开表面前的平均寿命. 因此, 随温度升高, 原子岛饱和密度降低, 更有利于形成层状生长. 另一方面, 在较高的工作气压下, 溅射出的粒子数虽然会增多, 但同时也会导致粒子平均自由程较短. 因此, 通常随着工作气压的增大, 溅射速率会先增大后减小. 从各试样薄膜厚度可知, 在本工作所使用的 3 个压强范围内, 随着气压的增大, 沉积速率减小, 使得  $N$  值减小. 因此, 高衬底温度与高工作压强下更易实现薄膜层状生长.

载流子浓度和迁移率与材料的热电性能密切相关, 所有试样在室温下的霍尔效应测试结果如表 2 所示.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜的载流子随着衬底温度的升高和压强的增大而减小. 这是因为在高温及高压下, 薄膜晶界融合、内部界面及缺陷减少, 因此带电缺陷减少, 从而降低了载流子浓度. 薄膜 BTS4 拥有最致密的表面形貌及最佳的 (001) 取向二维层状结构, 迁移率高达  $84.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 为此工作薄膜试样中最高值. 这一高迁移率主要来源于: 1) BTS4 缺陷较少, 因此载流子散射较弱; 2) 层状结构为载流子提供了良好的面内输运通道. 与此相对的薄膜试样 BTS1 在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  生长, 以三维岛状结构为主, 因此载流子迁移率仅为  $17.1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 电导率与载流子迁移率和载流子浓度成正比, 即  $\sigma = \mu n_c$ , 其中  $\mu$  是载流子迁移率,  $e$  是元电荷,  $n_c$  是载流子浓度, 因此凭借超高的载流子迁移率, BTS4 在室温下有最高的电导率.

表 2 霍尔效应测试

Table 2. Hall measurements of all the samples.

试样	载流子浓度 $/(10^{19} \text{ cm}^{-3})$	载流子迁移率 $/( \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} )$	电导率 $/(10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1})$
BTS1	11.7	17.1	3.2
BTS2	12.7	30.6	6.2
BTS3	10.0	59.8	9.6
BTS4	8.3	84.2	11.2
BTS5	7.2	45.2	5.2
BTS6	9.1	63.9	9.3

通过热电材料测试系统对各试样的热电性能进行测试, 图 4 显示了各薄膜 Seebeck 系数、电导率和功率因子随温度变化的趋势. 各薄膜试样的 Seebeck 系数如图 4(a) 所示. Seebeck 系数在测试温度范围内变化幅度不大. 其中, BTS4 和 BTS5 的 Seebeck 系数绝对值都达到了  $200 \mu\text{V}/\text{K}$ . 对于相同材料, 载流子浓度小的试样 Seebeck 绝对值通

常更大. 霍尔效应测试结果 (表 2) 中各试样的载流子浓度基本能与 Seebeck 系数测试结果相符. 但是薄膜 BTS1 的载流子浓度虽然低于 BTS2, 其 Seebeck 系数绝对值却低于 BTS2. 这是因为材料的 Seebeck 系数并不只受载流子浓度影响. Seebeck 系数可以由下式近似描述:

$$S = \frac{k_B}{e} [\gamma + C - \ln(n_c)],$$

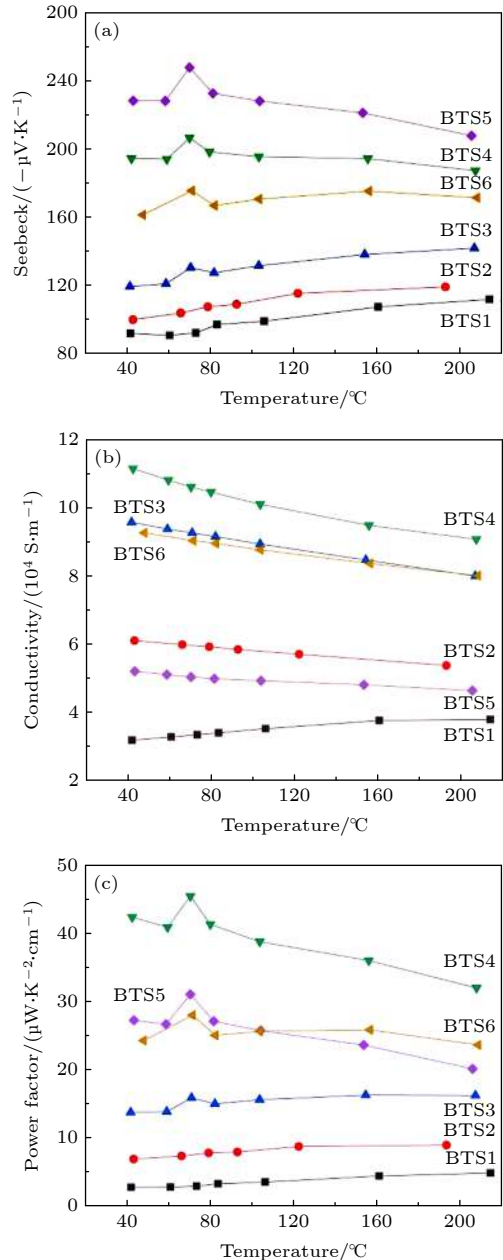


图 4 各薄膜试样热电参数 (a) Seebeck 系数; (b) 电导率; (c) 功率因子

Fig. 4. Thermoelectric properties of all the samples: (a) Seebeck coefficient; (b) electrical conductivity; (c) power factor.

其中,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $\gamma$  是散射因子,  $C$  是常数,  $n_c$  是载流子浓度. 从 EDS 结果 (表 3) 得知 350 °C 制备的 BTS1 薄膜中各元素含量比与其他 450 °C 制备的薄膜试样相比有较大差异, 因而推测 BTS1 可能在主要散射机制和电子结构上与其他试样存在一定差异, 从而影响散射因子的大小, 导致 BTS2 在载流子浓度低于 BTS1 时 Seebeck 系数绝对值却更大. 同时, 从 XRD 图谱可知, BTS1 和 BTS2 两个试样主峰均为 (015), 但 BTS2 中 (001) 方向的峰相对强度比 BTS1 试样强. 对于各向异性的薄膜材料来说, 其输运性质也存在显著各向异性, 因此薄膜取向差异也会对性能差异提供贡献.

表 3 元素原子比  
Table 3. Atomic ratio by EDS measurements.

试样	Bi/%	Te/%	Se/%
BTS1	36.5	60.2	3.3
BTS2	41.7	53.6	4.7
BTS3	41.6	53.9	4.5
BTS4	41.3	54.3	4.4
BTS5	41.4	54.8	3.8
BTS6	41.8	53.5	4.7

各薄膜试样由热电材料测试系统所测得的电导率如图 4(b) 所示, 与霍尔效应所测得的电导率相吻合. 在 450 °C 制备的所有薄膜电导率均随着温度的升高而降低, 呈现金属性. 而在 350 °C 制备的薄膜 BTS1, 电导率随着测试温度的升高而升高, 且电导率较低. 从 EDS 结果可知, BTS1 试样的 Bi 含量低于其他几个试样, 这也可能是导致其电导率较低的原因.  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜中 Bi 含量略高与名义值, 存在较多 Se 与 Te 带电空位, 导致电子较多、导电率高. 同时, 相较于其余试样, BTS1 还有结构疏松 (图 1)、载流子迁移率较低 (表 2) 等特点. 由于疏松的结构, 其载流子输运有可能受限于界面处的跳跃输运, 因此迁移率低于其他试样. 而随着测试温度的升高, 载流子跳跃输运效率提高, 因此电导率上升. 而其余试样, 在较高温 (450 °C) 制备, 结晶性好且结构更为致密, 离域电子的扩散输运可能为主要输运机制, 表现为显著高于 BTS1 的迁移率. 因此, 随着测试温度的升高, 450 °C 条件下制备的试样载流子电-声散射增强, 电导率下降. 所有薄膜中, 形貌最为致密的层状生长薄膜 BTS4 拥有最高的电导率, 其数值大于  $10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ .

由 Seebeck 系数和电导率可以算出  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$

薄膜的功率因子 (图 4(c)). 薄膜试样 BTS4 凭借超高的 Seebeck 系数和电导率, 实现最高的功率因子, 在室温附近 (40 °C) 高达  $42.5 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ , 在 70 °C 达到最高值  $45.6 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ . 而以三维岛状结构为主要结构的试样 BTS1, 其功率因子则不足  $5 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ . 另外也对材料的热导率及  $ZT$  值做了估算. 由于 Seebeck 系数与电导率测试基于面内方向, 利用  $3\omega$  法对最佳试样 BTS4 的面内热导率进行了测试及计算. 其近室温区 (40 °C) 下热导率约为  $1.18 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,  $ZT$  值约为 1.13.

## 4 结 论

本工作利用磁控溅射法制备了 N 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  热电薄膜. 通过调控衬底温度和工作压强, 得到了制备层状生长致密  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜的生长条件. 实验发现  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜在 450 °C 时更易形成层状生长, 而高压 (3 Pa) 条件比低压 (1 Pa、2 Pa) 条件更易维持层状生长. 为解释这一现象, 通过各薄膜的结构形貌结合理论分析, 发现  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜在高温高压的生长条件下, 有较低的原子岛饱和密度, 从而更利于层状生长. 同时, 通过对于不同溅射时间所形成的薄膜进行分析, 得出  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜层状的阶段性生长包含沉积成核、晶粒在面内方向扩大、形成致密薄膜层、下一层开始沉积生长等步骤. 利用这种可控生长技术, 本工作制备的层状  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  薄膜在面内拥有超 1 高载流子迁移率  $84.2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 从而获得高达  $42.5 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$  的室温功率因子, 可与 P 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基薄膜与  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  基块体材料室温功率因子相媲美.

## 参考文献

- [1] Li P, Cai L, Zhai P, Tang X, Zhang Q, Niino M 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1522
- [2] Suter C, Jovanovic Z R, Steinfeld A 2012 *Appl. Energy.* **99** 379
- [3] Yu Y, Zhu W, Wang Y, Zhu P, Peng K, Deng Y 2020 *Appl. Energy.* **275** 115404
- [4] Chen Y, Tan X, Peng S, Xin C, Delahoy A E, Chin K K, Zhang C 2018 *J. Electron. Mater.* **47** 1201
- [5] Zhou X, Zou J, Chen Z 2020 *Chem. Rev.* **120** 7399
- [6] Qin H, Liu Y, Zhang Z, Wang Y, Cao J, Cai W, Zhang Q, Sui J 2018 *Mater. Today. Phys.* **6** 31
- [7] Wei H, Tang J, Xi D 2020 *J. Alloy. Compd.* **817** 153284
- [8] Liu W, Zhang Q, Lan Y, Chen S, Yan X, Zhang Q, Wang H, Wang D, Chen G, Ren Z 2011 *Adv. Energy. Mater.* **1** 577
- [9] Wei H, Tang J, Wang H, Xu D 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 24524

- [10] Zhu W, Deng Y, Cao L 2017 *Nano Energy* **34** 463
- [11] Vineis C J, Shakouri A, Majumdar A, Kanatzidis M G 2010 *Adv. Mater.* **22** 3970
- [12] Zhang Z, Wang Y, Deng Y, Xu Y 2011 *Solid. State. Commun.* **151** 1520
- [13] Takashiri M, Tanaka S, Miyazaki K 2010 *Thin Solid Films* **519** 619
- [14] Parashchuk T, Kostyuk O, Nykyruy L, Dashevsky Z 2020 *Mater. Chem. Phys.* **253** 123427
- [15] Bassi A Li, Bailini A, Casari C S, Donati F, Mantegazza A, Passoni M, Russo V, Bottani C E 2009 *J. Appl. Phys.* **105** 123407
- [16] Peranio N, Winkler M, Aabdin Z, Konig J, Bottner H, Eibl O 2012 *Phys. Status Solidi A* **209** 289
- [17] Zhu W, Deng Y, Wang Y, Luo B, Cao L 2014 *Thin Solid Films* **556** 270
- [18] Mu X, Zhou H, He D, Zhao W, Wei P, Zhu W, Nie X, Liu H, Zhang Q 2017 *Nano Energy* **33** 55
- [19] Deng Y, Zhang Z, Wang Y, Xu Y 2012 *J. Nanopart. Res.* **14** 775
- [20] Duan X, Jiang Y 2010 *Appl. Surf. Sci.* **256** 7365
- [21] Duan X, Jiang Y 2011 *Thin Solid Films* **519** 3007
- [22] Bourgault D, Garampon C, Giroud, Caillault N, Carbone L, Aymami J A 2008 *Thin Solid Films* **516** 8579
- [23] Bottnrt H, Chen G, Venkatasubramanian R 2006 *MRS Bulletin* **31** 211
- [24] Lewis B, Campell D S 1967 *J. Vac. Sci. Technol.* **4** 209
- [25] Zhang Z, Lagally M 1997 *Science* **276** 377

SPECIAL TOPIC—Thermoelectric materials and applied physics

## Structural control for high performance $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ thermoelectric thin films\*

Chen Yun-Fei<sup>1)</sup> Wei Feng<sup>1)</sup> Wang He<sup>1)</sup> Zhao Wei-Yun<sup>1)†</sup> Deng Yuan<sup>1)2)‡</sup>

1) (Hangzhou Innovation Institute, Beihang University, Hangzhou 310052, China)

2) (Research Institute for Frontier Science, Beihang University, Beijing 100083, China)

( Received 8 June 2021; revised manuscript received 2 July 2021 )

### Abstract

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based alloys have been long regarded as the materials chosen for room temperature thermoelectric (TE) applications. With superior TE performances,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based bulk materials have been commercially used to fabricate TE devices already. However, bulk materials are less suitable for the requirements for applications of flexible or thin film TE devices, and therefore the thin film materials with advanced TE properties are highly demanded. Comparing with bulk materials and P-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thin films, the TE properties of N-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thin films have been relatively poor so far and need further improving for practical applications. In this study, a series of N-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin films is prepared via magnetron sputtering method, and their structures can be precisely controlled by adjusting the sputtering conditions. Preferential layered growth of the  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin films along the (001) direction is achieved by adjusting the substrate temperature and working pressure. Superior electrical conductivity over  $10^5$  S/m is achieved by virtue of high in-plane mobility. Combining the advanced Seebeck coefficient of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based material with superior electrical conductivity of highly oriented  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin film, a high power factor (PF) of the optimal  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin film can be enhanced to  $42.5 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$  at room temperature, which is comparable to that of P-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thin film and bulk material.

**Keywords:**  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  thin film, magnetron sputtering, thermoelectric, power factor

**PACS:** 73.50.Lw, 84.60.Rb

**DOI:** 10.7498/aps.70.20211090

\* Project supported by the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFA0702100).

† Corresponding author. E-mail: zhaowyz@buaa.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: dengyuan@buaa.edu.cn