Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 纳米结构的制备及热电性能*

陈上峰[1)] 孙乃坤[1)†] 张宪民[2)] 王凯[1)]
李武[1)] 韩艳[1)] 吴丽君[1)‡] 岱钦[1)]

1) (沈阳理工大学理学院, 沈阳 110159)

2) (东北大学材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819)

(2022 年 3 月 29 日收到; 2022 年 5 月 23 日收到修改稿)

Cd_3As_2 具有高电子迁移率、相对较低的热导率及良好的空气稳定性, 有望应用于热电领域. 本文首先采用高气压烧结技术抑制 As 元素挥发, 合成了 $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ (x = 0, 0.05, 0.1) 母合金, 然后通过化学气相沉积蒸发母合金粉末在云母基底上制备了 Mn_3As_2 掺杂的多种 Cd_3As_2 纳米结构 (高温区形成竹笋纳米线结构, 低温区形成薄膜). 系统研究了掺杂对相组成、元素含量、微结构及热电性能的影响. 所有纳米结构的主相均为 α 相, 并伴有少量 α'相, Mn_3As_2 掺杂导致样品中出现 α''相和 Mn_2As 杂相. 电子能谱分析表明这些纳米结构中 Mn 的实际原子百分比约为 0.02%—0.18%. 掺杂使薄膜的微观形貌从自组装菜花结构转变为贝壳结构, 并使纳米线直径显著减小. 与薄膜相比, 竹笋纳米线结构的室温电导率提高一个数量级, 达到 247—320 S/cm, 这归因于更好的结晶质量和竹笋之间的纳米线相互连接形成了高导电网络, 导致更高的载流子浓度和迁移率. 竹笋纳米线结构的最大室温功率因子为 0.144 mW/(m·K^2), 是薄膜样品的 14 倍.

关键词: 热电性能, Cd_3As_2, 化学气相沉积, 纳米结构

PACS: 72.20.Pa, 72.15.–v, 81.07.Gf **DOI:** 10.7498/aps.71.20220584

1 引 言

Cd_3As_2 作为拓扑 Dirac 半金属的代表材料, 由于其在空气中的稳定性和高载流子迁移率 (约 10^4—10^6 cm^2/(V·s)) 在光电器件方面有巨大的应用前景[1–7] . 最近的研究表明 Cd_3As_2 同时具有优异的热电性能, 有望成为热电技术的候选材料[8–11]. 热电材料的效率由无量纲的热电优值 ZT 表示, $ZT = S^2\sigma T\kappa^{-1}$, 其中 S 为塞贝克系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度. 优化材料 ZT 的方法是提高代表电输运性能的功率因子 ($PF = S^2\sigma$) 和降低热导率 κ[12]. Zhang 等[9] 报道 Cd_3As_2 单晶块体的室温功率因子 (1.58 mW/(m·K^2)) 与通过插层 Cu 优化的 $SnSe_2$ 材料相近[13], 比高压氮化烧结[14] 和 Bi 掺杂[15] 的 Cu_2Se 材料高接近两倍. 另外, Cd_3As_2 材料中由于存在大的三声子散射使其热导率比其他具有相同量级电导率的金属和半金属低一个数量级[9]. 有研究表明磁场可以有效地提高 Cd_3As_2 基材料的热电性能, 其室温塞贝克系数从零磁场中的–60 μV/K 增大到 5 T 磁场下的–80 μV/K[11], 在 7 T 外加磁场条下 Cd_3As_2 的室温 ZT 可提高到 1 左右[10]. 最近的研究表明调控 GeSe[16] 和 Cu_2Se[17] 晶体的不同晶体结构可以优化其热电性能, 另外纳米线热电材料的大比表面积和尺寸效应可以显著降低热导率, 因此在热电领域有广泛的应用前景[18,19].

Cd_3As_2 晶体具有 3 种不同的晶格结构: 体心四方结构 (空间群 $I4_1cd$ 或者 $I4_1acd$, α 相) 和两种

* 国家自然科学基金 (批准号: 52171187) 和沈阳理工大学高水平成果建设资助计划 (批准号: SYLUXM202107) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: naikunsun@163.com

‡ 通信作者. E-mail: wulijun20070915@163.com

© 2022 中国物理学会 Chinese Physical Society

简单四方结构 (空间群 $P4_2/nbc$, α' 相; 空间群 $P4_2/nmc$, α'' 相), α 相和 α'与 α'' 相晶格结构的区别在于原子晶格中金属空位的排列[6]. 目前报道的关于 Cd_3As_2 热电特性的研究主要是关于 α 相薄膜样品, 很少有关于 α', α'' 相及纳米线结构的热电性能研究工作. 本课题组前期工作研究了 Mn_3As_2 掺杂的 Cd_3As_2 块体材料中 Mn 含量对反铁磁转变温度及费米面位置的影响[20]. 本文通过化学气相沉积 (CVD) 方法制备了 Mn_3As_2 掺杂的 α, α', α'' 相共存的 Cd_3As_2 薄膜及纳米线结构. Cd_3As_2 纳米结构中 Mn 的实际掺杂原子百分比较低 (~0.02%—0.18%), 但蒸发母合金中 Mn_3As_2 的掺杂对 Cd_3As_2 纳米结构的相组成、形貌及热电性能有较大影响.

2 实验方法

首先将 Cd_3As_2 (99.99%) 与 Mn_3As_2 (99.9%) 原始粉末按化学配比 $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ ($x = 0$, 0.05, 0.1) 混合并充分研磨, 然后将研磨后的粉体室温静压成直径为 10 mm 的薄片. 为了抑制 As 的挥发, 采用自制高气压设备在温度 500 ℃、压力 50 MPa 的 N_2 氛围下烧结 2 h, 得到 $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ 块体母合金. 样品为 α 相, 晶格常数 a 和 c 均随着掺杂量的增大而线性降低, 表明 Mn 进入到 Cd_3As_2 原子晶格, $x = 0.1$ 时母合金中出现 MnAs 杂相, 其晶格结构详细分析详见文献 [20]. 之后蒸发母合金粉末, 用 CVD 方法在云母基片上得到 Mn_3As_2 掺杂的 Cd_3As_2 纳米结构, 制备流程示意如图 1 所示. 用铜支架抬高基片接近石英管上壁, 在无需 Au 等催化剂的条件下在高温和低温区分别得到纳米线结构和薄膜结构. 高温区与低温区基片中心分别位于距离蒸发源 16 cm 和 18 cm 处. 薄膜生长的压力为 0.1 MPa、氩氢混合气流速 20 sccm(1 sccm = 1 mL/min). 在 650 ℃ 生长 10 min 之后, 打开炉盖, 空冷到室温. 获得的纳米结构中 Mn 实际原子百分比仅为 0.02%—0.18%, 因此将 $x = 0$, 0.05, 0.1 母合金对应的薄膜样品命名为 F0, F0.05, F0.1, 对应的纳米线结构命名为 N0, N0.05, N0.1.

本文使用 D8 DISCOVERY 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析纳米结构的晶格结构和相组成, 使用 FEI Apreo 扫描电子显微镜 (SEM) 表征微观形貌和能谱 (EDS) 成分分析. 使用 LabRAM HR Evolution 型拉曼光谱仪测试样品的室温拉曼光谱. 使用透射电子显微镜 (TEM) 和高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观测 Cd_3As_2 单晶纳米线的形貌、元素成分、晶面间距和晶体生长方向. 使用 HMS-5000 型霍尔效应测试仪分析样品的载流子浓度与霍尔迁移率. 使用 SBA458 型塞贝克系数测量仪测量样品的电导率和塞贝克系数.

3 实验结果与讨论

3.1 XRD 及拉曼光谱分析

按照图 1 制备的 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜及纳米线结构的 XRD 分析结果如图 2 所示. 经与 3 种结构的标准卡片对比, F0, N0 和 N0.05 样品的 XRD 基本相同, 主相均为低温体心四方 α 相, 伴有少量 α' 相. F0.05 样品中出现 α'' 相和 Mn_2As

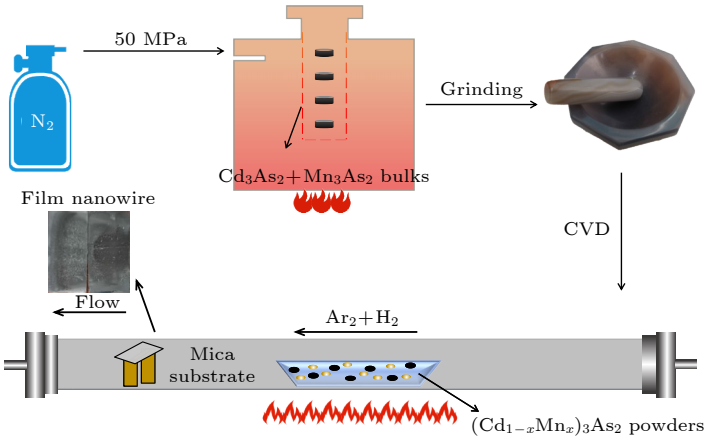

图 1 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 纳米结构制备流程示意图

Fig. 1. Schematic diagram of preparation process of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 nanostructures.

杂相, 随着 Mn_3As_2 掺杂含量的增大, F0.1 和 N0.1 样品中的 α'' 相和 Mn_2As 杂相衍射峰变强. 单晶 $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ 块体的研究表明, 该体系的室温相结构对 Mn 含量的变化十分敏感, 在 $0 \leqslant x \leqslant 0.0009$ 区间为 α 相, $0.0009 \leqslant x \leqslant 0.038$ 区间为 α 和 α'' 两相共存[21], 随着 x 值的进一步增大, 为 α'' 两相. 另外, 该体系多晶块体的研究也表明 Mn 掺杂可以促进 α 相向 α'' 相的转变[22]. 在无掺杂的 Cd_3As_2 中也观察到高温的亚稳相可以存在于室温, 比如在磁控溅射制备的 Cd_3As_2 薄膜中 α 和 α' 相共存[23]. 水热法制备的 Cd_3As_2 纳米晶为亚稳的 α'' 相, Wei 等[24] 认为其原因是纳米晶较小的晶粒尺寸影响了晶格中金属空位的排列, 更容易形成晶格尺寸更小的 α'' 相. 本实验 F0.1 和 N0.1 样品相比 F0.05 样品 α'' 相增多可以归因于 Mn 掺杂量的提高, 而多相共存的另一个原因可能是制备过程中的快速冷却导致高温相保留到室温.

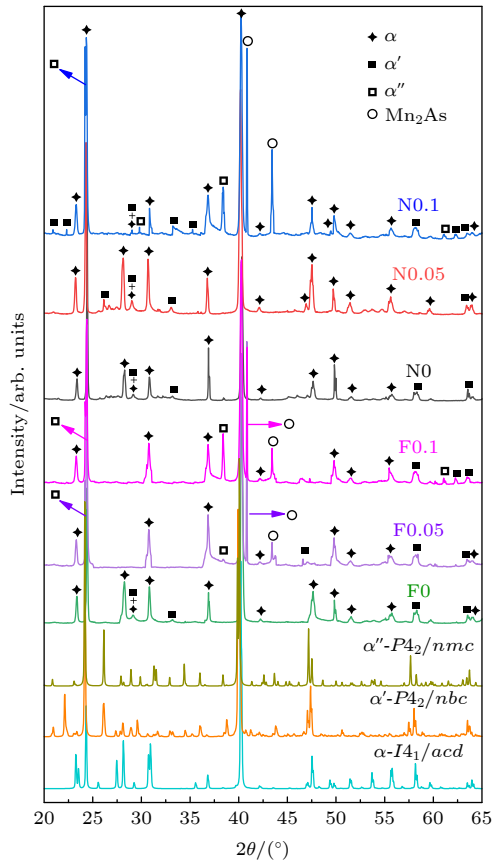

图 2 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜、竹笋纳米线结构的 XRD, 以及 3 种 Cd_3As_2 晶体结构标准卡片图

Fig. 2. XRD patterns of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 films and bamboo-shoot-nanowire structures and standard XRD cards of three Cd_3As_2 crystalline structures.

图 3 为 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 纳米线的拉曼光谱图, 3 种纳米线样品的拉曼特征峰峰位基本一致, 都在 189 cm^{-1} 和 244 cm^{-1} 左右. 这些特征峰的位置与之前报道的 α''-Cd_3As_2 纳米晶一致[24]. 理论计算表明 α-Cd_3As_2 单晶的特征峰位在 192 cm^{-1} 和 247 cm^{-1}[25], 实际测量的 α-Cd_3As_2 单晶块体的拉曼特征峰位为 196 cm^{-1} 和 245 cm^{-1}[26]. 考虑到本文中 Cd_3As_2 纳米线的主相为 α 相, 189 cm^{-1} 的拉曼散射峰相对于 α-Cd_3As_2 块体材料的 192—196 cm^{-1} 发生红移, 可以归因于多相共存和纳米晶材料中的声子限制效应[24].

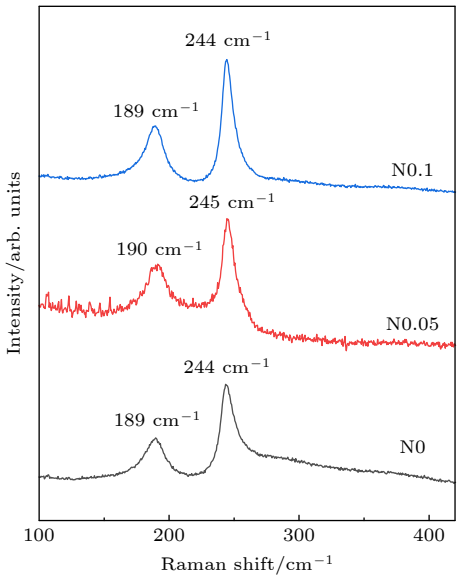

图 3 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 竹笋纳米线结构的拉曼光谱图

Fig. 3. Laman spectra of Mn_3As_2-doped bamboo-shoot-nanowire structures.

3.2 SEM 及 TEM 分析

图 4 为 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜的 SEM 及 EDS 表征结果. 从图 4(a) 及其插图可以看出 F0 样品呈现出垂直生长的菜花微结构, 颗粒尺寸在 10 μm 左右, 膜的厚度约为 3 μm. 这种结构是由更小的纳米结构自组装形成 (图 4(b)). F0.05 样品的形貌无明显变化, 但颗粒尺寸更小, 可以观察到更多级的自组装结构 (图 4(d) 和图 4(e)). 形成鲜明对比的是, 更高 Mn 含量母合金对应的 F0.1样品呈现垂直生长的贝壳结构, 单个贝壳的尺寸约为 2—8 μm (图 4(g) 和图 4(h)). α 相 Cd_3As_2 的体心四方晶格常数为 $a = 1.227$ nm, $c = 2.548$ nm, 而 α'' 相的简单四方晶格常数相对较小, $a = 0.8963$ nm, $b = 1.268$ nm, 同时有研究表明 α 和 α'' 相 Cd_3As_2

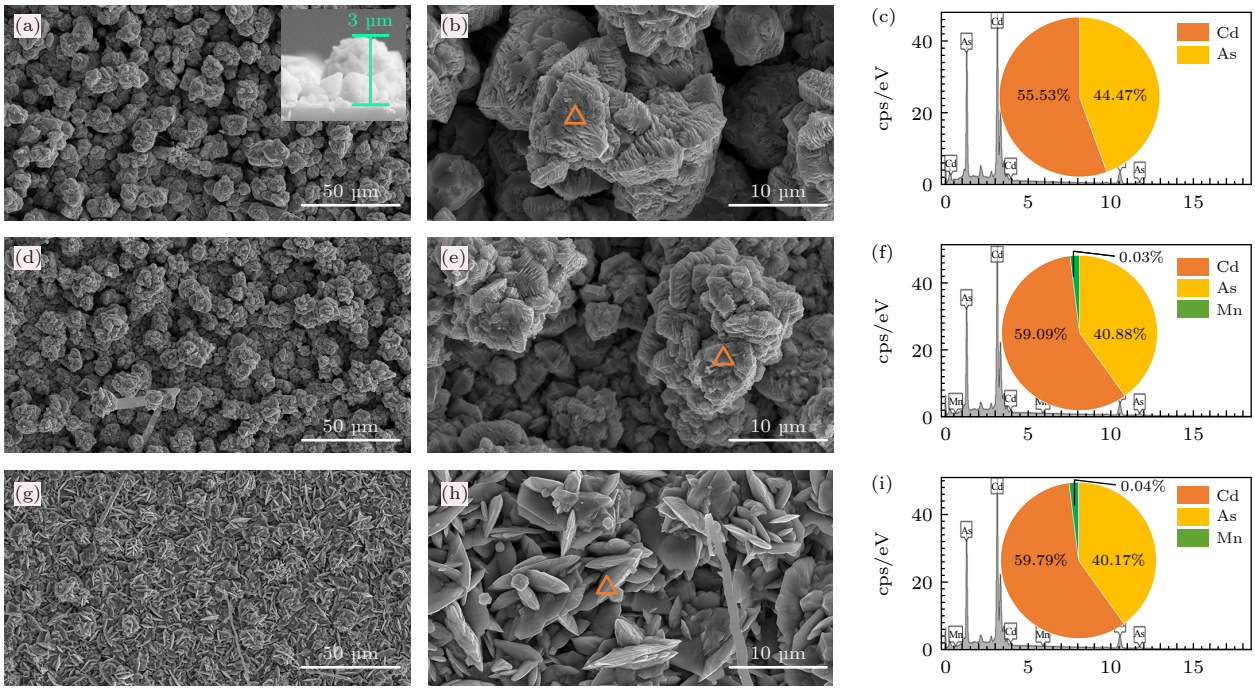

图 4 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜的 SEM 图 (第 1 和第 2 列) 及 EDS 分析结果 (第 3 列) (a)—(c) F0 样品 ((a) 插图为薄膜横截面图); (d)—(f) F0.05 样品; (g)—(i) F0.1 样品

Fig. 4. SEM images (the first and second column) and EDS analysis results (the third column) of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 films: (a)–(c) F0 sample (the inset of (a) shows the fracture morphology); (d)–(f) F0.05 sample; (g)–(i) F0.1 sample.

单晶纳米线的生长方向不同, 分别为 $[1\bar{1}0]$ 和 [100][6]. 根据 XRD 结果, 掺杂后样品形貌的改变和颗粒尺寸的减小可能是因为掺杂后出现 α'' 相, 并且 α'' 相含量随 Mn 掺杂量增大而增大. 3 个薄膜样品中代表性位置的 EDS 表征结果表明 F0 中 Cd 与 As 的原子比例为 55.5∶44.5 (图 4(c)), F0.05 与 F0.1 样品的 Cd 与 As 的原子比接近 3∶2, Mn 的原子百分比分别为 0.03% 和 0.04% (图 4(f) 和图 4(i)). 这表明原始粉末中高 Mn_3As_2 掺杂仅仅使薄膜中存在少量的 Mn, 说明 CVD 方法无法获得高 Mn 含量的 Cd_3As_2 薄膜, 目前报道的 Cd_3As_2 中 Mn 掺杂也主要集中在块体材料的研究上面[20,27].

图 5 为高温区形成的竹笋纳米线结构表面 SEM 及 EDS 表征结果. N0 样品中纳米线有较大的尺寸分布, 最大直径为 2 μm 左右 (图 5(a) 和图 5(b)). 小颗粒 c 点的 Cd 与 As 的原子比例为 54.5∶45.5 (图 5(c)), 而纳米线 d 点的原子比列接近 3∶2 ((图 5(d)). N0.5 样品的纳米线直径减小, 附着的小颗粒尺寸变大 (图 5(e) 和图 5(f)). 图 5(g) 和图 5(h) 显示纳米线 g 点和小颗粒 h 点的 Cd 与 As 的原子比例大约为 57∶43, Mn 原子百分比为 0.02%—0.04%. 图 5(i) 和图 5(j) 显示 N0.1 样品纳米线直径显著减小, 卷曲生长, 在其末端生长出大量白色的五角星花结构. 纳米线 k 点的 Cd 与 As 的原子比例约为 62.6∶37.3, Mn 原子百分比为 0.06% (图 5(k)). 五角星花的 Mn 原子百分比为 0.18%, Cd 与 As 的原子比例为理想配比 3∶2 (图 5(l)). 文献 [28] 报道 Cd_3As_2 的体心四方晶格结构 (α 相) 容易形成三角或者八面体纳米结构. N0.1 样品中独特的五角星花结构及纳米线直径的显著减小, 可能与样品中简单四方结构 α''相的出现影响晶体生长方向有关. 如前所述, 包含 α''相的 F0.5 和 F0.1 薄膜样品中也观察到了颗粒尺寸减小和微观形貌的显著变化.

图 6 为 N0 样品的断口微结构及能谱表征结果. 这种结构是首先在云母基底上形成岛状颗粒膜, 然后在膜上垂直生长出类似竹笋的纳米结构, 其直径约为 1—3 μm, 颗粒和竹笋形成连续致密结构, 厚度约为 9 μm (图 6(a) 和图 6(b)). 纳米线从竹笋的顶端生长, 并相互连接形成网络 (图 6(c)). 颗粒膜 (d 点) 和纳米线 (e 点) 的 Cd 与 As 原子比例均约为 56∶44 (图 6(d) 和图 6(e)). 图 7 为 N0 样品中较细的 Cd_3As_2 纳米线的透射电子显微镜表征结果. 从图 7(a) 可以看出直径均匀的纳米线 (直径

约为 60 nm), 另有一根纳米线直径不均匀, 根部直径约为 100 nm, 顶端直径约为 35 nm. 之前的关于外延生长的 Cd_3As_2 薄膜中各种缺陷对光电性能影响的研究表明, 样品表面 Cd 与 As 的比例对电子迁移率有显著影响[29]. 因此, 我们表征了纳米线几个代表性位置的成分比例, 能谱分析结果如图 7(b) 所示. 纳米线尖端较细位置 4 的 Cd 与 As 比例基本符合 3∶2, 1—3 位置的平均 Cd 与 As 比例约为 62.5∶37.5, Cd 含量多于理想配比. 图 7(c) 与图 7(d) 显示 Cd_3As_2 纳米线的晶面间距为 0.73 nm 并沿 [112] 方向生长, 该结果与文献 [30, 31] 报道的 α-Cd_3As_2 单晶纳米线相同.

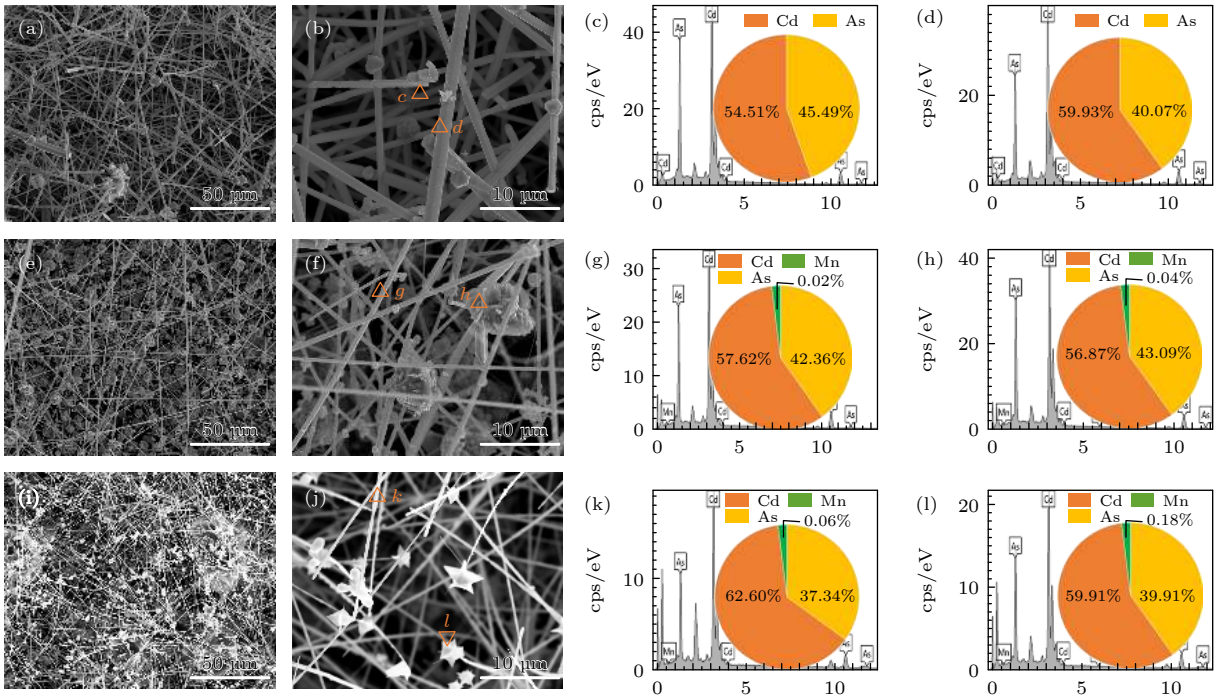

图 5 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 纳米线的 SEM (第 1 和第 2 列) 及 EDS 分析结果 (第 3 和第 4 列) (a)—(d) N0 样品; (e)—(h) N0.05 样品; (i)—(l) N0.1 样品

Fig. 5. SEM images (the first and second column) and EDS analysis results (the third and fourth column) of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 nanowires: (a)–(d) N0 sample; (e)–(h) N0.05 sample; (i)–(l) N0.1 sample.

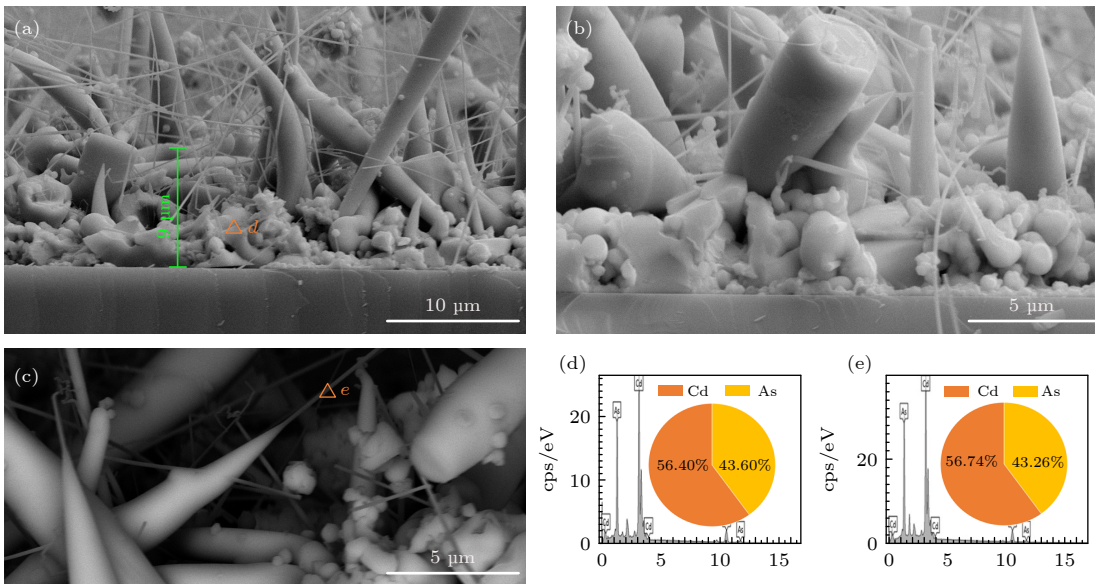

图 6 Cd_3As_2 竹笋纳米线结构横截面的 SEM 图 (a)—(c) 及 EDS 元素成分分析结果 (d), (e)

Fig. 6. SEM images of the fracture cross section (a)–(c) and EDS analysis and compositional distributions (d), (e) of Cd_3As_2 bamboo-shoot-nanowire structure.

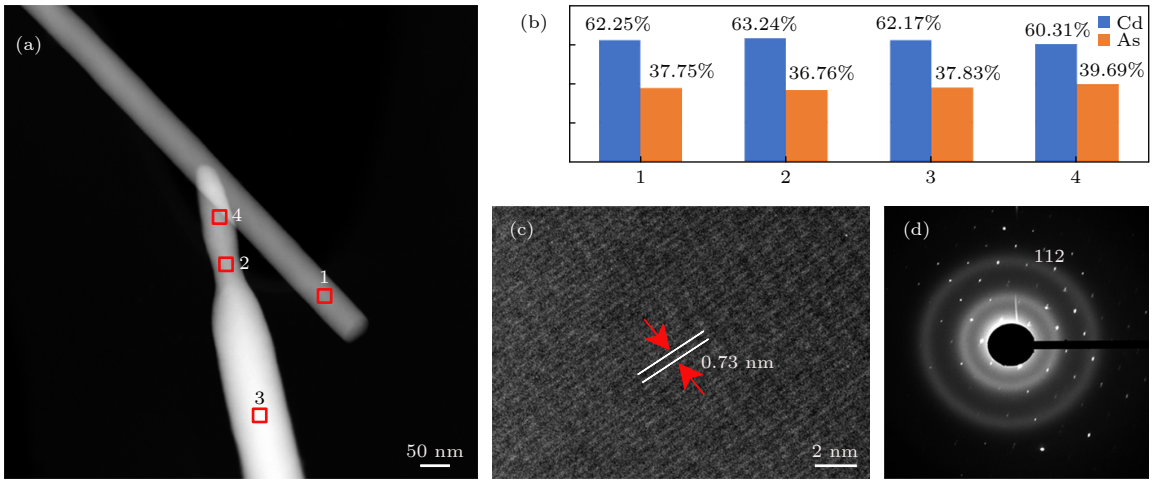

图 7 Cd_3As_2 纳米线的微结构表征 (a) TEM 图; (b) 元素成分; (c) HRTEM 图; (d) 电子衍射花样图

Fig. 7. Microstructure characteristics of Cd_3As_2 nanowires: (a) TEM image; (b) elemental compositions; (c) HRTEM image; (d) selected area electron diffraction image.

3.3 热电性能分析

图 8(a) 为 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜的电导率随温度变化曲线. 可以看出这些薄膜呈现半导体导电性, 与 F0 相比, 掺杂后样品在整个测量温区 25—500 ℃ 内电导率均提高 30% 以上, 室温和 250 ℃ 的电导率从 F0 的 20 和 35 S/cm, 提高到 F0.05 的 26 和 50 S/cm. 之前的研究表明 α, α'与 α''相 Cd_3As_2 的电导率基本相同[6]. 因此掺杂后薄膜电导率的显著提高可归因于 Mn_2As 杂相的高电导率 (室温约为 6000 S/cm)[32]. 本文制备的 Cd_3As_2 薄膜的电导率与文献 [5, 33—35] 报道的分子束外延、脉冲激光沉积等方法制备的 Cd_3As_2 薄膜或纳米片的电导率 (400—1600 S/cm) 相比有很大差距. 这可能是由于 CVD 方法制备的薄膜具有菜花和贝壳微结构, 薄膜不完全致密及电导率测试样品长度为 13 mm, 样品不均匀. 3 个薄膜样品的塞贝克系数见图 8(b), 塞贝克系数为负值, 说明薄膜为 N 型半导体. 值得注意的是之前报道 α-Cd_3As_2 的塞贝克系数与温度呈现线性依赖关系[9—11], 而本文中 3 个样品并没有呈现这种线性依赖关系. 目前没有看到关于 α'与 α''相塞贝克系数的系统研究. F0 样品的室温塞贝克系数为–50.7 μV/K, Mn_3As_2 掺杂后分别提高到 F0.1 的 52.1 μV/K 和 F0.05 样品的–61.7 μV/K. 根据 XRD 表征结果, 样品的塞贝克系数与温度的非线性依赖关系及数值的变化可归因于样品为多相共存以及相组成不同. 样品的功率因子见图 8(c), F0 的室温功率因子为 0.005 mW/(m·K^2), 在 250 ℃ 达到最大值 0.01 mW/(m·K^2). F0.05 的功率因子最大, 室温及 250 ℃ 分别为 0.01 mW/(m·K^2) 和 0.02 mW/(m·K^2). F0 的室温载流子浓度和霍尔迁移率分别为 $3.74\subseteq10^{17}$ cm^{-3} 和 378 cm^2/(V·s), Mn_3As_2 掺杂后提高到 F0.1 样品的 $4.01\subseteq10^{17}$ cm^{-3} 和 450 cm^2/(V·s) (图 8(d)). 3 个薄膜的室温霍尔迁移率比分子束外延制备的单晶 Cd_3As_2 薄膜 (3800—9100 cm^2/(V·s)) 低一个数量级[5]. 值得注意的是, 由霍尔效应测试仪测得的 F0, F0.05, F0.1 样品的室温电导率分别为 22.6, 28.9 和 30.9 S/cm, 比塞贝克系数测量仪测得的电导率数值增大约 15%, 而且 F0.1 的电导率比 F0.5 略高. 这是因为霍尔测试样品长度为 5 mm, 而塞贝克系数测试样品长度为 13 mm, 霍尔测试样品选用的是薄膜中间结晶质量相对更好的区域.

进一步探究了高温区形成的竹笋纳米线结构的热电性能, 如图 9 所示. 与低温区形成的菜花结构薄膜 F0 样品相比, Cd_3As_2 纳米线结构 N0 样品的室温电导率提高了 15 倍, 达到 320 S/cm, N0.1 样品的电导率有所降低, 室温为 247 S/cm (图 9(a)). 纳米线结构的塞贝克系数比薄膜提高大约 15%, 室温下在 59—68 μV/K 之间 (图 9(b)), 这是因为高温区生长的纳米线结构的结晶质量更好. 竹笋纳米线结构的功率因子如图 9(c) 所示. 纳米线结构样品的室温功率因子为 0.11—0.14 mW/(m·K^2), 相比于薄膜提高 10 倍以上, N0.05 样品的功率因子最大, 在 250 ℃ 时为 0.21 mW/(m·K^2), 相比于薄膜提高 9 倍. 从图 9(d) 可以看出, 纳米线结构的霍尔迁移率高达 2271—3048 cm^2/(V·s), 比薄膜提

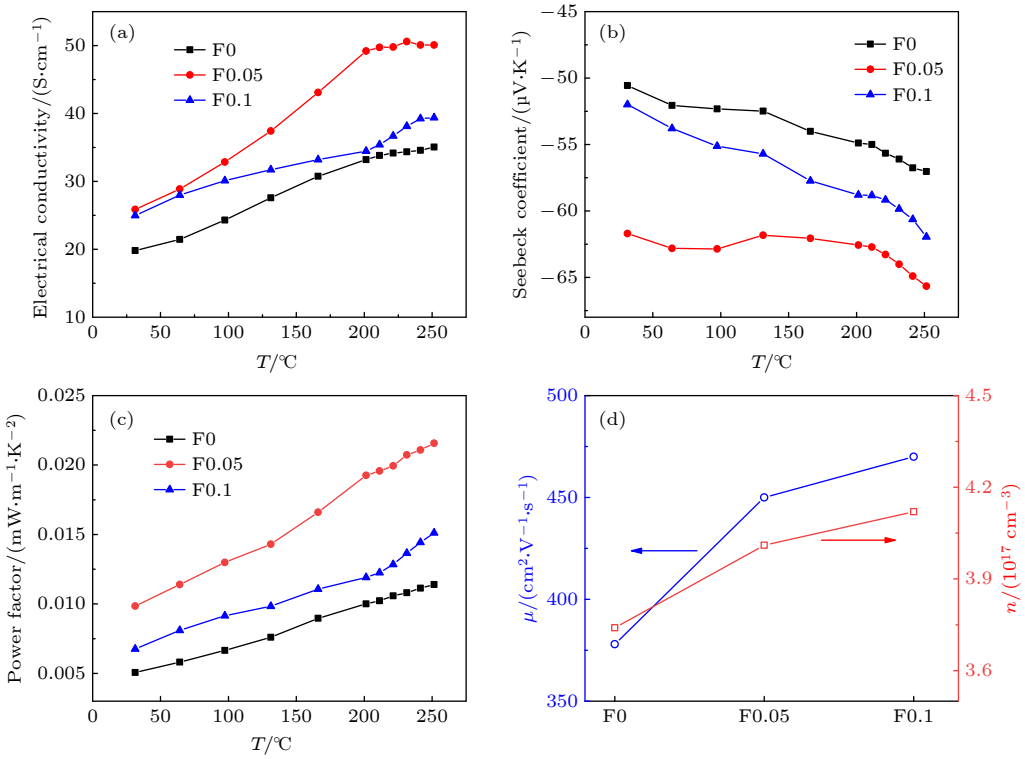

图 8 (a)—(c) Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜的电导率 (a)、塞贝克系数 (b)、功率因子 (c) 随温度的变化曲线; (d) Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜的室温载流子浓度和霍尔迁移率

Fig. 8. (a)–(c) Temperature dependence of electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b), and power factor (c) of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 films; (d) room-temperature carrier concentration and Hall mobility (d) of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 films.

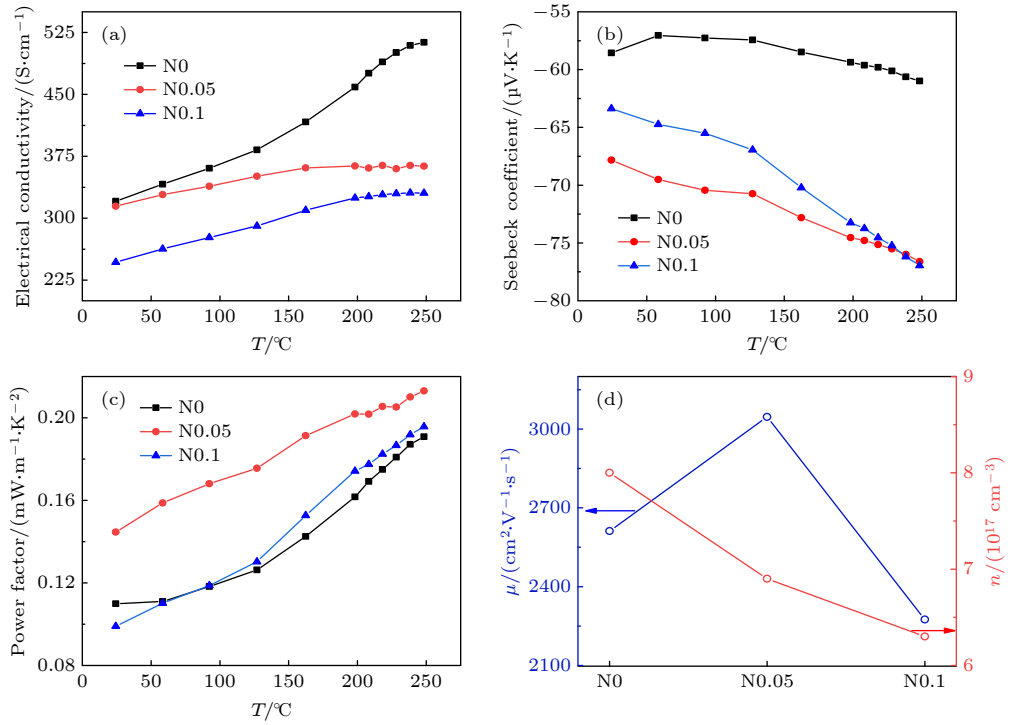

图 9 (a)—(c) Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 竹笋纳米线结构的电导率 (a)、塞贝克系数 (b)、功率因子 (c) 随温度的变化曲线; (d) Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 竹笋纳米线结构的室温载流子浓度和霍尔迁移率

Fig. 9. (a)–(c) Temperature dependence of electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b), and power factor (c) of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 bamboo-shoot-nanowire structure; (d) room-temperature carrier concentration and Hall mobility of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 bamboo-shoot-nanowire structure.

高 5 倍, 载流子浓度为 6.3×10^{17}—8×10^{17} cm^{-3}, 比薄膜提高 1 倍, 这来源于更好的结晶质量和纳米线形成的导电网络. 与 N0 样品相比, N0.1 样品包含高电导率 Mn_2As 杂相, 但电导率反而有所降低的原因可能来源于纳米线直径的显著减小 (如图 5 所示) 导致载流子浓度和迁移率降低 (图 9(d)).

4 结 论

本文系统研究了 CVD 方法制备的 Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 薄膜及纳米线结构的相组成、元素成分比列、微结构及综合电输运性能. 纳米结构中的 Mn 原子百分比仅为 0.02%—0.18%, 因此无法测量样品中关于磁性的数据. 掺杂使低温区形成的薄膜微观形貌由垂直生长的自组装菜花结构变成贝壳结构, 并使高温区形成的纳米线直径显著减小. 所有样品的主相均为体心四方结构 α 相, 并伴有少量简单四方结构 α'相, 掺杂导致样品出现 α''相, 多相共存导致塞贝克系数和温度不呈现线性依赖关系, 并且使塞贝克系数值增大. 和薄膜相比, 竹笋纳米线结构的室温电导率从 20—26 S/cm 提高到 247—320 S/cm, 霍尔迁移率从 378—450 $cm^2/(V\cdot s)$ 提高到 2271—3048 $cm^2/(V\cdot s)$, 这归因于竹笋之间纳米线结构生长在高温区结晶质量比低温区薄膜好, 并且纳米线相互连接形成了高导电网络. 竹笋纳米线结构的最大室温功率因子为 0.144 $mW/(m\cdot K^2)$, 比薄膜提高 10 倍以上, 但仍然比之前报道的 Cd_3As_2 单晶块体的数值低一个数量级, 这可能是由于本文中热电性能测试样品的长度为 13 mm, 而 CVD 方法制备这样样品的均匀性不好所致.

参考文献

[1] Kaleem U, Meng Y F, Sun Y, et al. 2020 *Appl. Phys. Lett.* **117** 011102

[2] Wang H L, Ma J L, Wei Q Q, Zhao J H 2020 *J. Semicond.* **41** 072903

[3] Zhang Y X, Nappini S, Sankar R, Bondino F, Gao J F, Politano A 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 1235

[4] Liang T, Gibson Q, Ali M N, Liu M H, Cava R J, Ong N P 2015 *Nat. Mater.* **14** 280

[5] Cheng P H, Zhang C, Liu Y W, et al. 2016 *New J. Phys.* **18** 083003

[6] Park K, Jung M, Kim D, Bayogan J R, Lee J H, An S J, Seo J, Seo J, Ahn J P, Park J 2020 *Nano Lett.* **20** 4939

[7] Suslov A V, Davydov A B, Oveshnikov L N, et al. 2019 *Phys. Rev. B* **99** 094512

[8] Zhou T, Zhang C, Zhang H S, Xiu F X, Yang Z Q 2016 *Inorg. Chem. Front.* **3** 1637

[9] Zhang C, Zhou T, Liang S H, et al. 2016 *Chin. Phys. B* **25** 017202

[10] Wang H H, Luo X G, Peng K L, et al. 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1902437

[11] Pariari A, Khan N, Singha R, Satpati B, Mandal P 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165139

[12] Yang L L, Qin Y H, Wei J T, Song P S, Zhang M L, Yang F H, Wang X D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 076802 (in Chinese) [杨亮亮, 勤源浩, 魏江涛, 宋培帅, 张明亮, 杨富华, 王晓东 2021 物理学报 **70** 076802]

[13] Li C Y, He W K, Wang D Y, Zhang X, Zhao L D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 208401 (in Chinese) [李彩云, 何文科, 王东洋, 张潇, 赵立东 2021 物理学报 **70** 208401]

[14] Sun N K, Li W, Pang C, Zhong D H, Li M L 2021 *Solid State Commun.* **339** 114505

[15] Liao W W, Yang L, Chen J, et al. 2019 *Chem. Eng. J.* **371** 593

[16] Yue Z M, Zhao K P, Chen H Y, Qiu P F, Zhao L D, Shi X 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 117201

[17] Hu W W, Sun J C, Zhang Y, Guo Y, Fan Y T, Tang X F, Tan G J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 047101 (in Chinese) [胡威威, 孙进昌, 张玕, 龚悦, 范玉婷, 唐新峰, 谭刚健 2022 物理学报 **71** 047101]

[18] Chen R K, Lee J, Lee W, Li D Y 2019 *Chem. Rev.* **119** 9260

[19] Zhu G P, Zhao C W, Wang X W, Wang J 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 024401

[20] Guo J, Zhao X G, Sun N K, Xiao X F, Liu W, Zhang Z D 2021 *J. Mater. Sci. Technol.* **76** 247

[21] Celinski Z, Burian A, Rzepa B, Zdanowicz W 1987 *Mat. Res. Bull.* **22** 419

[22] Ril A I, Marenkin S F, Volkov V V, Oveshnikov L N, Kozlov V V 2021 *J. Alloys Compd.* **892** 162082

[23] Oveshnikov L N, Davydov A B, Suslov A V, Ril A I, Marenkin S F, Vasiliev A L, Aronzon B A 2020 *Sci. Rep.* **10** 4601

[24] Wei S, Lu J, Yu W C, Zhang H B, Qian Y T 2006 *Cryst. Growth Des.* **6** 849

[25] Weszka J 1999 *Phys. Stat. Sol. (b)* **211** 605

[26] Davydov A B, Oveshnikov L N, SuSlov A V, Ril A I, Marenkin S F, Aronzon B A 2020 *Phys. Solid State* **62** 419

[27] Marenkin S F, Trukhan V M, Fedorchenko I V, TruKhanov S V, Shoukavaya T V 2014 *Russ. J. Inorg. Chem.* **59** 355

[28] Li C Z, Zhu R, Ke X X, Zhang J M, Wang L X, Zhang L, Liao Z M, Yu D P 2015 *Cryst. Growth Des.* **15** 3264

[29] Rice A D, Park K, Hughes E T, Mukherjee K, Alberi K 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 121201

[30] Li C Z, Wang L X, Liu H W, Wang J, Liao Z M, Yu D P 2015 *Nat. Commun.* **6** 10137

[31] Schonherr P, Hesjedal T 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 013115

[32] Hwang Y, Choi J, Dung D D, Shin Y, Cho S 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 063914

[33] Dai Z J, Manjappa M, Yang Y K, Tan T C W, Qiang B, Han S, Wong L J, Xiu F X, Liu W W, Singh R 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2011011

[34] Nishihaya S, Uchida M, Nakazawa Y, Akiba K, Kriener M, Kozuka Y, Miyake A, Taguchi Y, Tokunaga M, Kawasaki M 2018 *Phys. Rev. B* **97** 245103

[35] Jia Z Z, Li C Z, Li X Q, Shi J R, Liao Z M, Yu D P, Wu X S 2016 *Nat. Commun.* **7** 13013

Preparation and thermoelectric properties of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 nanostructures*

Chen Shang-Feng [1] Sun Nai-Kun [1)†] Zhang Xian-Min [2] Wang Kai [1]
Li Wu [1] Han Yan [1] Wu Li-Jun [1)‡] Dai Qin [1]

1) (*School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang* 110159, *China*)

2) (*Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials from Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang* 110819, *China*)

(Received 29 March 2022; revised manuscript received 23 May 2022)

Abstract

Cd_3As_2, especially its various nanostructures, has been considered as an excellent candidate for application in novel optoelectronic devices due to its ultrahigh mobility and good air-stability. Recent researches exhibited Cd_3As_2 as a candidate of thermoelectric materials by virtue of its ultralow thermal conductivity in comparison with other semimetals or metals. In this work, at first $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ ($x = 0$, 0.05, 0.1) bulk alloys are prepared by high-pressure sintering to suppress the volatilization of As element, and then several kinds of Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 nanostructures are obtained on mica substrates by chemical vapor deposition (CVD), with bamboo-shoot-nanowire structure forming in a high-temperature region and films in a low-temperature region. Effects of Mn_3As_2 doping on the crystalline structure, phase compositions, microstructures and thermoelectric properties of the Cd_3As_2 nanostructures are systematically studied. Energy-dispersive spectrometer (EDS) analysis at various typical positions of the Mn_3As_2-doped Cd_3As_2 nanostructures shows that the Mn content in these nanostructures is in a range of 0.02%–0.18% (atomic percent), which is much lower than the Mn content in $(Cd_{1-x}Mn_x)_3As_2$ ($x = 0$, 0.05, 0.1) parent alloys. The main phases of these nanostructures are all body centered tetragonal α phase with a small amount of primitive tetragonal α' phase. Doping results in the α'' phase and Mn_2As impurity phase occurring. The Cd_3As_2 film presents a self-assembled cauliflower microstructure. Upon Mn_3As_2 doping, this morphology finally transforms into a vertical-growth seashell structure. In a high temperature region of the mica substrate, a unique bamboo-shoot-nanowire structure is formed, with vertical-growth bamboo shoots connected by nanowires, and at the end of these nanowires grows a white pentagonal flower structure with the highest Mn content of 0.18% (atomic percent) for all the nanostructures. Conductivity of the Cd_3As_2 film and the bamboo-shoot-nanowire structure are ~20 and 320 S/cm, respectively. The remarkable conductivity enhancement can be attributed to higher crystallinity and the formation of nanowire conductive network, which significantly increase carrier concentration and Hall mobility. The Hall mobility values of the nanowire structures range from 2271 to 3048 $cm^2/(V{\cdot}s)$ much higher than the values of 378–450 $cm^2/(V{\cdot}s)$ for the films. The Seebeck coefficient for the bamboo-shoot-nanowire structure is in a range of 59–68 μV/K, which is about 15% higher than those for the films (50–61 μV/K). Although maximal power factor of the bamboo-shoot-nanowire structure is 14 times as high as that of the thin film, reaching 0.144 $mW/(m{\cdot}K^2)$ at room temperature, this value is still one order of magnitude lower than the previously reported value of 1.58 $mW/(m{\cdot}K^2)$ for Cd_3As_2 single crystal.

Keywords: thermoelectric properties, Cd_3As_2, chemical vapor deposition, nanostructure

PACS: 72.20.Pa, 72.15.–v, 81.07.Gf **DOI:** 10.7498/aps.71.20220584

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52171187) and the Shenyang Ligong University High-level Results-based Development Funding Program, China (Grant No. SYLUXM202107).

† Corresponding author. E-mail: naikunsun@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: wulijun20070915@163.com

物理学报 Acta Physica Sinica
Chinese Physical Society
Institute of Physics, CAS

Mn_3As_2掺杂Cd_3As_2纳米结构的制备及热电性能

陈上峰　孙乃坤　张宪民　王凯　李武　韩艳　吴丽君　岱钦

Preparation and thermoelectric properties of Mn_3As_2–doped Cd_3As_2 nanostructures

Chen Shang-Feng　Sun Nai-Kun　Zhang Xian-Min　Wang Kai　Li Wu　Han Yan　Wu Li-Jun　Dai Qin

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 71, 187201 (2022)　DOI: 10.7498/aps.71.20220584
在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.71.20220584
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

外电场辅助化学气相沉积方法制备网格状β–Ga2O3纳米线及其特性研究
Growth and characterization of grid–like β–Ga2O3 nanowires by electric field assisted chemical vapor deposition method
物理学报. 2018, 67(21): 218101　https://doi.org/10.7498/aps.67.20180805

高压烧结制备Tb掺杂n型$(Bi_{1x}Tb_x)_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$合金及其微结构和热电性能
Microstructure and thermoelectric property of $(Bi_{1x}Tb_x)_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ fabricated by high pressure sintering technique
物理学报. 2020, 69(5): 057201　https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561

化学气相沉积石墨烯薄膜的洁净转移
Clean transfer of chemical vapor deposition graphene film
物理学报. 2019, 68(9): 096801　https://doi.org/10.7498/aps.68.20190279

铜掺杂Cu_2SnSe_4的热电输运性能
Thermoelectric properties of Cu–doped Cu_2SnSe_4 compounds
物理学报. 2020, 69(24): 247102　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861

硅基底上二维硒氧化铋的化学气相沉积法合成及其光电探测应用
Synthesis of two–dimensional Bi_2O_2Se on silicon substrate by chemical vapor deposition and its photoelectric detection application
物理学报. 2022, 71(16): 166101　https://doi.org/10.7498/aps.71.20220388

$Ag_yIn_{3.33y/3}Se_5$化合物结构和热电性能
Structure and thermoelectric performance of $Ag_yIn_{3.33y/3}Se_5$ compounds
物理学报. 2022, 71(11): 117101　https://doi.org/10.7498/aps.71.20220179