

层状 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米薄膜的制备及其热电性能研究*

许静¹⁾ 何梓民¹⁾ 杨文龙¹⁾ 吴荣²⁾ 赖晓芳¹⁾ 简基康^{1)†}

1) (广东工业大学, 物理与光电工程学院, 广州 510006)

2) (新疆大学, 物理科学与技术学院, 新疆 830046)

(2022 年 4 月 27 日收到; 2022 年 5 月 27 日收到修改稿)

BiSe 是近年来发现的具有超低本征晶格热导率材料, 显示出比传统的 Bi_2Se_3 更高的热电性能潜力. 本文采用真空热蒸发法制备了具有 (001) 取向生长的 N 型纯相 BiSe 纳米晶薄膜, 并通过 Sb 共蒸发, 制备得到不同掺杂浓度的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 热电薄膜. 对薄膜样品物相、形貌、组份、晶格振动、化学价态及电输运性质进行了表征. 结果显示, Sb 进入到 BiSe 晶格中取代了 Bi 原子的位置, 而 Sb 原子与 Bi 原子之间的金属性差异使得掺杂后的样品载流子浓度下降, 塞贝克系数上升. 同时, 随着 Sb 掺杂浓度的增大, 组成薄膜的纳米晶粒尺寸减小, 薄膜面内形成更加致密的层状结构, 有利于载流子输运, 导致样品的载流子迁移率由 $13.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 显著提升至 $19.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. 受到 Seebeck 系数与电导率的综合作用, $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$ 薄膜具有 $2.18 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ 的室温功率因子, 相对于未掺杂 BiSe 薄膜功率因子得到提升. 本工作表明 BiSe 基薄膜在近室温热电薄膜器件中具有潜在的应用前景.

关键词: N 型, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$, 热电纳米晶薄膜, 层状结构, 功率因子

PACS: 73.50.Lw, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.71.20220834

1 引言

热能是自然界中最普遍存在的能量形式之一, 将热能与其他形式能量转换以满足人们社会经济需求是长期的重要研究课题^[1-3]. 热电材料具有实现热能与电能直接转换的特性, 基于这种材料构造的热电器件能够将环境废热等低品质能量转换为可直接利用的电能, 具有广泛的应用前景^[2-5]. 无量纲热电优值 ZT 是评估材料的热电转换性能关键指标, 计算式如下:

$$ZT = \frac{s^2 \sigma T}{\kappa} = \frac{\text{PFT}}{\kappa}, \quad (1)$$

其中, S 为塞贝克系数, σ 为电导率, T 为绝对温度,

κ 为热导率, PF 为功率因子. 各个热电参数之间相互影响, 寻找同时具备高功率因子和低热导率的热电材料相当困难^[6]. 在热电材料中, 载流子的变化往往引起以上几个参数的协同变化, 同时载流子作为热能和电能之间传输的重要媒介, 是研究传输特性的重要对象, 因此, 热电材料载流子的调控是优化其热电性能的关键^[6].

近年来, 研究人员对于新型热电材料的开发取得了许多突破. 其中, $(\text{Bi}_2)_m(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_n$ (m, n 都是整数) 系列的拓扑绝缘材料因其特殊的晶体结构以及优异的电输运性质被认为是潜在的新型近室温热电材料^[7]. 它们具有典型的五原子层 $\text{Se-Bi-Se-Bi-Se}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)$ 和双层 $\text{Bi-Bi}(\text{Bi}_2)$ 组成的层状异质结构, 其中五原子层间的相互作用依靠范德瓦耳

* 国家自然科学基金 (批准号: 52072078, 51702058) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jianjikang@126.com

斯 (vdWs) 力, 而 Bi_2 双层的相互作用则依靠较弱的共价键^[7,8]. Bi_2Se_3 ($m = 0$, $n = 1$) 是一种传统的热电材料, 不具备 Bi_2 双层的结构, 而是由单一的五原子层 Bi-Se-Bi-Se-Bi 重复堆叠形成^[8,9]. 而在 BiSe ($m = 1$, $n = 2$) 结构中, Bi-Bi 双层通过弱范德瓦耳斯力相互作用夹在 Se-Bi-Se-Bi-Se 五原子层之间, 在室温下, 具有比 Bi_2Se_3 ($0.35 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 更低的晶格热导率 ($0.24 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 这种差异与材料结构中的 Bi_2 双层密切相关^[8,10]. Bi_2 双层中弱的结合键将会导致声子散射增加, 同时, Bi_2 双层的局部低频振动也会造成声学声子与光学声子的强烈耦合, 这都将严重地阻碍声子的传播, 从而导致较低的晶格热导率^[7,11,12]. 更重要的是, BiSe 的热导率明显低于已知的热电材料, 例如 Bi_2Te_3 (约为 $1.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[13,14] 和 B_2Cl (约为 $0.73 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[15], 因此, BiSe 很有可能展现出较高的热电性能. 但是, 由于 BiSe 本身较高的载流子浓度以及较低的塞贝克系数, 限制了其电输运性能. 研究人员试图通过元素掺杂来降低载流子浓度进而改善 BiSe 的热电性能. 2018 年, Samanta 等^[7] 通过在 BiSe 基质中引入 Sb 原子以降低载流子浓度, 在电导率急剧下降的同时, 塞贝克系数绝对值能够显著提升至 $136 \mu\text{V}/\text{K}$, 并在 $T = 477 \text{ K}$ 时 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}$ 样品中取得最大功率因子约为 $12.7 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$. 类似地, 2020 年, Shen 等^[16] 在 Cu 掺杂的 BiSe 基块状材料中也实现了载流子浓度的优化, 当 $T = 442 \text{ K}$ 时, 在 $\text{Bi}_{0.97}\text{Cu}_{0.03}\text{Se}$ 样品获得最大功率因子约为 $7.1 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$. 2022 年, He 等^[17] 对 BiSe 进行 Ag 和 Na 共掺, 将载流子浓度从 $32 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 有效降低至 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 并且在电导率与塞贝克系数的协同优化后于 $T = 573 \text{ K}$ 时取得了共掺样品功率因子的最大值为 $7.5 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$.

然而, BiSe 块体材料较强的各向异性不仅不利于器件的制造, 同时也会削弱材料在较高热电性能方向的机械性能^[18]. 随着微型柔性发电器件市场的需求不断增大, 这种基于块状热电材料制备的器件正面临着相当大的挑战. 理论计算表明, 具有纳米结构的热电材料如二维薄膜, 一维纳米线具有比块状材料更高的热电性能^[19]. 同时, 为了满足微型热电器件大规模商业化的需求, 热电材料薄膜化将会是一种有效的解决途径^[19,20]. 并且, 由纳米片相互叠加形成纳米晶薄膜, 晶粒之间界面增多, 声子散射增强, 使得 κ 降低^[21,22], 在 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3

基薄膜材料中已得到了证实^[23,24]. 到目前为止, 尚未有 BiSe 基热电薄膜的相关研究报道, 开展 BiSe 热电薄膜的制备和物性调控研究, 扩展薄膜材料的研究领域, 具有重要科技价值.

大量研究显示, Sb 是 Bi_2Te_3 ^[25], Bi_2Se_3 ^[26,27] 和 SnSe ^[28] 基热电材料体系中最常用的一种掺杂元素, 能够有效地优化体系中载流子浓度进而提升热电性能. 在这项工作中, 在制备 BiSe 薄膜的基础上, 我们首次报道了 Sb 掺杂对 BiSe 薄膜电学性质的影响. 本文采用传统的热蒸发法合成 N 型 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 热电薄膜, 特别地, 通过调控 Sb 蒸发源温度以实现不同浓度的掺杂. 利用扫描电子显微镜 (SEM) 确定了各元素含量以及分布情况, 同时通过 X 射线衍射 (XRD) 鉴定了薄膜的物相结构, 并借助 X 射线光电子能谱 (XPS) 和拉曼光谱 (Raman) 测试分析了 Sb 在 BiSe 晶格中的位置. 当掺杂浓度 $x = 0.24$ 时, $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$ 薄膜取得了最佳的电学性能, 并在室温 (300 K) 处, 具有 $2.18 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ 的功率因子, 是近室温高性能热电薄膜材料的潜在候选者.

2 实验

本实验采用真空热蒸发法制备 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜, 蒸发源材料为商业购买的 Bi_2Se_3 粉末 (Alfa Aesar, 99.999%), Bi 粉末 (Alfa Aesar, 99.999%) 以及 Sb 粉末 (Alfa Aesar, 99.999%). 首先分别称取等量的 Bi_2Se_3 粉末和 Bi 粉末放置在干净的研钵中, 充分研磨后将其倒入坩埚中. 同时称取一定量的 Sb 粉放置在另一个坩埚中, 并分别将这 2 个坩埚放在不同的蒸发源处, 盖上垫片后, 分别旋转小挡板将 2 个坩埚完全覆盖住. 同时将预先清洗干净的石英玻璃衬底固定在样品盘上. 调整好衬底与蒸发源的距离. 打开电源总开关, 待真空度抽至 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, 启动程序将蒸发源和衬底温度分别升至设定温度, 蒸镀一段时间后, 自然冷却至室温, 具体实验参数见表 1 所示.

薄膜的表面、截面形貌由扫描电子显微镜分析 (SEM, SU8220, Hitachi), 元素含量及分布情况由能量色散 X 射线谱 (EDS) 分析得到. 物相结构由 X 射线衍射 (XRD, */D8 ADVANCE, Bruker) 分析. 薄膜的元素价态及产物组分由 X 射线光电子能谱 (XPS, */Escalab 250 Xi, Thermo Escalab)

表 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米薄膜的实验条件
Table 1. Experimental conditions of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ thin films.

样品	(Bi+Bi ₂ Se ₃)蒸发源温度/℃	Sb蒸发源温度/℃	源与衬底的距离/cm	衬底温度/℃	蒸镀时间/min
BiSe	500	—	10	475	10
$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}$	500	300	10	475	10
$\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$	500	350	10	475	10
$\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$	500	375	10	475	10

分析. 此外, 薄膜材料的晶格振动模式由显微共焦拉曼光谱仪 (LabRAM HR Evolution, Horiba Jobin Yvon) 进行记录, 激发波长为 532 nm. 薄膜样品的 Seebeck 系数和电导率由 CTA-3S(Cryoall Co., Ltd) 测试得到, 样品测试规格为 5 mm×20 mm, 测试温度范围为 300—485 K. 薄膜样品的室温载流子浓度与迁移率由霍尔测试系统 (Nanomagnetics, ezHEMS500) 测得, 样品测试规格为 15 mm×15 mm, 薄膜厚度由断面 SEM 测试得到.

3 结果与讨论

本文首先利用混合均匀的 Bi_2Se_3 和 Bi 粉末作为蒸发源, 并在合适的衬底温度下制备出纯相 BiSe 薄膜. 在此基础上, 增加一个 Sb 蒸发源, 通过调节该蒸发源温度以实现不同浓度的掺杂, 得到一系列的 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜样品. 利用 XRD 对这些薄膜样品进行物相表征. 图 1(a) 显示了薄膜样品的 XRD 图谱, 当 Sb 掺杂量从 $x = 0$ 增大到 $x = 0.35$ 时, 样品的 XRD 峰都能与标准单相 BiSe(JCPDS 29-0246, 晶格常数 $a = b = 4.18 \text{ \AA}$, $c = 22.8 \text{ \AA}$) 的峰位很好的吻合, 且无第二相的出现, 表明所得样品均为纯相. 此外, 所有样品的 XRD 峰均显示出强烈的 (00l) 择优取向, 证明该薄膜主要取向为平行于基底的 (00l) 晶面排列. 其中最强的 (005) 衍射峰的放大图如图 1(b) 所示. 随着 Sb 掺杂组分的增大, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜样品中的 XRD 峰位逐渐向高角度偏移, 说明 Sb 的掺杂导致 BiSe 晶格体积收缩. 这是由于原子半径较小的 Sb 替换原子半径较大的 Bi (Sb 和 Bi 的原子半径分别为 $1.45 \text{ \AA}$ 和 $1.60 \text{ \AA}$), 将导致晶格常数的减小 [29]. 根据 XRD 数据分别计算出其晶胞参数 $a(\text{\AA})$ 和 $c(\text{\AA})$ 与掺杂浓度之间的关系 (图 1(c)), 进一步说明了晶胞参数 $a(\text{\AA})$ 和 $c(\text{\AA})$ 随着掺杂量的增大而减小. 此外, 随着掺杂量增大, XRD 衍射峰形也变宽, 表明薄膜晶粒尺寸减小.

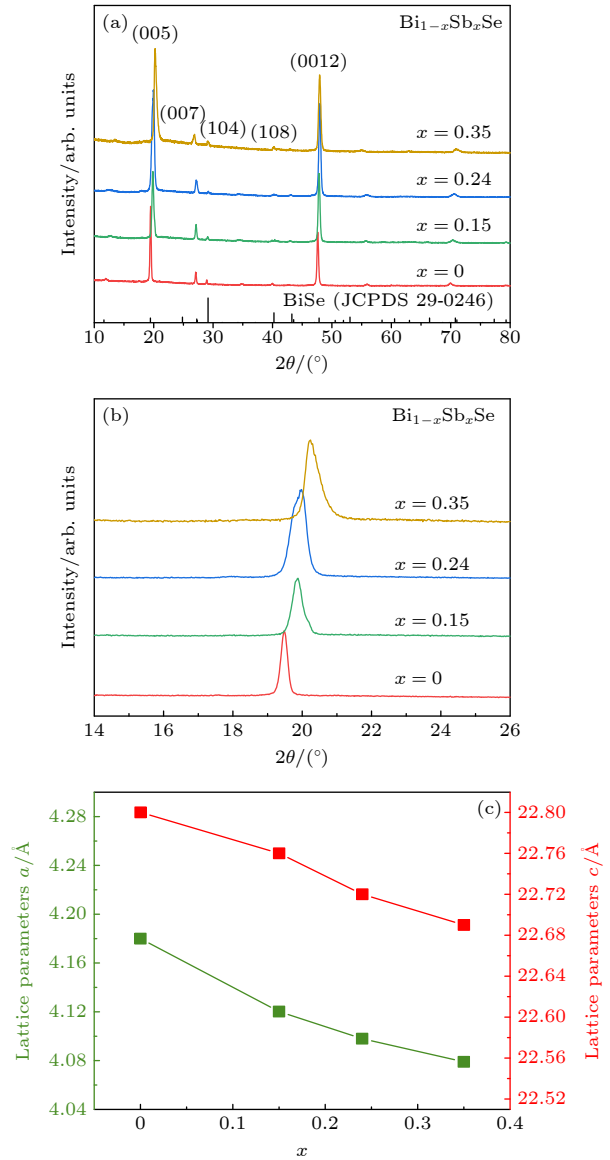


图 1 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米晶薄膜 ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 的物相表征 (a) XRD 图谱; (b) 图 (a) 中 (005) 峰的放大图谱; (c) 晶格常数随 Sb 掺杂浓度的变化

Fig. 1. (a) XRD patterns of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ films ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$); (b) enlarged pattern of (005) peak in (a); (c) the lattice constant varies with the concentrations of Sb.

图 2 分别展示了 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜的表面及截面的 SEM 图像. 在所有薄膜样品中, 沉积在衬底上的纳米晶粒都是片状外形, 形成层状生长的薄

膜, 膜厚约为 500 nm. 通过表面形貌图 (图 2(a1)—(d1)) 可以看出, 随着蒸发源 Sb 温度的升高, 即 Sb 掺杂含量的增大, 这些纳米晶粒的平均尺寸减

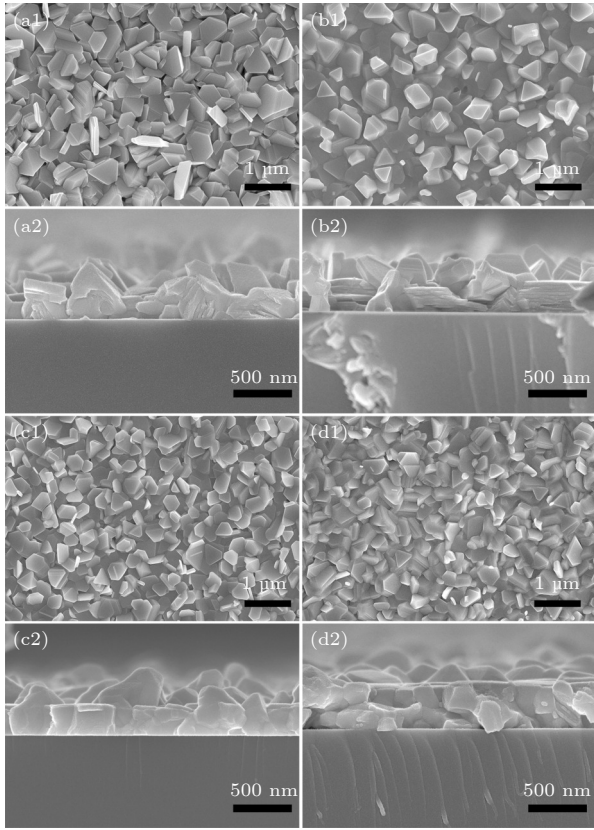


图 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米薄膜 ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 表面和截面的 SEM 图像 (a) BiSe; (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}$; (c) $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$; (d) $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$

Fig. 2. SEM images of surface and cross section of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ films (a) BiSe; (b) $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}$; (c) $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$; (d) $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$.

小, 与 XRD 结果一致. 从截面形貌 (图 2(a2)—(d2)) 可以看出, 随着 Sb 掺杂量的增大, 纳米晶粒尺寸的减小将导致面内层状堆积更加紧密, 这将更有利薄膜样品中载流子的传输^[30].

采用 EDS 测试定量表征 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜样品中 Bi, Sb, Se 三种元素的元素原子比, 结果如表 2 所示, (Bi+Sb) 与 Se 的原子比接近 1:1. 选取 $x = 0.35$ 时的 $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ 薄膜样品为代表, 其表面和截面的各元素分布情况如图 3 所示. 由图 3(a) 和 (b) 可以清楚地看到, Bi, Sb, Se 三种元素在薄膜样品中是均匀分布的, Sb 的掺杂并没有引起薄膜组分的偏析.

表 2 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜的元素原子比
Table 2. Atomic ratio of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ thin films.

样品	Bi/%	Sb/%	Se/%
BiSe	49.97	—	50.03
$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}$	42.37	7.53	50.10
$\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$	38.01	11.91	50.08
$\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$	32.49	17.45	50.05

采用 Raman 散射光谱对 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜 ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 的晶格振动模式进行探究, 所选激发波长为 532 nm. 从图 4 可以看出, 所有样品中都出现 4 个明显的散射峰, 位置约在 68 cm^{-1} , 94 cm^{-1} , 120 cm^{-1} 和 156 cm^{-1} 处, 并分别对应于 BiSe 的 A_{1g}^1 , E_g , E_g^2 和 A_{1g}^2 四种振动模式^[11]. 其中 A_{1g}^1 , E_g^2 和 A_{1g}^2 代表 Bi_2Se_3 五原子层结构的振动模式, 而 E_g 对应于 Bi_2 双层结构的振动模式. 可以看到, 随着 x 的增加, 拉曼峰位整体发生蓝移, 具体如表 3

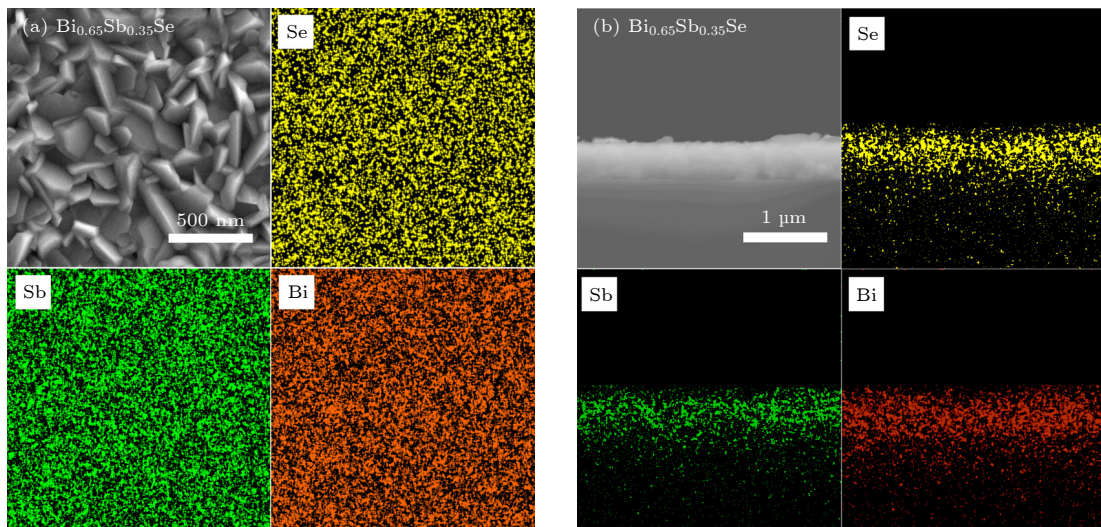


图 3 $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ 薄膜的 mapping 图像 (a) 表面; (b) 截面

Fig. 3. Mapping images of (a) surface and (b) cross section of $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ thin film.

所示. 可以看出, 代表 A_{1g}^1 振动模式的拉曼峰位由 68.1 cm^{-1} (BiSe) 增大至 71.4 cm^{-1} ($\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$), 代表 E_g 振动模式的拉曼峰位也由 155.4 cm^{-1} (BiSe) 增大至 161.5 cm^{-1} ($\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$), 表明 Sb 掺杂对 Bi_2Se_3 五原子层和 Bi_2 双原子层都有影响, 与 Ag 掺杂 BiSe 的结果不同^[17]. 拉曼散射峰向高频移动, 主要是 Sb 进入 BiSe 晶格中取代了 Bi_2Se_3 五原子层中和 Bi_2 双层中 Bi 的位置, 较小的原子半径导致相应振动键长缩短, 振动频率升高, 同时 Sb 取代 Bi 原子后引起了晶格体积收缩, 与先前的 XRD 数据反映出现象一致.

表 3 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 薄膜的拉曼振动峰 (cm^{-1})

Table 3. Raman vibration peaks (cm^{-1}) of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) films.

	BiSe	$\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}\text{Se}$	$\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$	$\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$
A_{1g}^1	68.1	70.5	70.9	71.4
E_g	93.7	95.4	95.9	96.7
E_g^2	120.6	121.4	122.1	122.9
A_{1g}^2	155.4	157.9	160.5	161.5

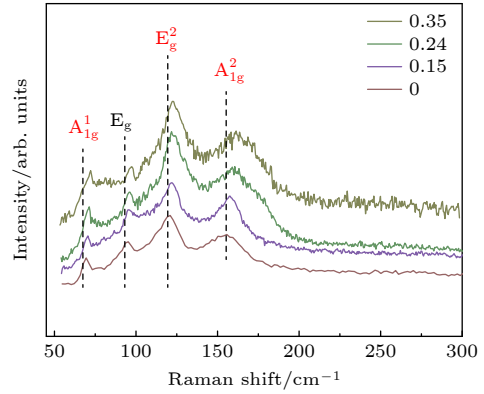


图 4 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜 ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 在激发波长为 532 nm 下的散射拉曼图谱

Fig. 4. Raman scattering spectra of $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ films ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) with an excitation laser wavelength of 532 nm.

为了进一步确定 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 薄膜样品中 Bi, Sb, Se 三种元素的化学状态, 采用 XPS 对薄膜样品进行测试表征. 图 5 显示对 $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ 样品的测试结果. 从图 5(a) 中可以看出该薄膜样品主要是由 Bi, Sb 和 Se 三种元素组成. 图 5(b) 显示了 Bi 4f 的窄谱测试结果, 其中 157.6 eV 是 $\text{Bi-}4f_{7/2}$ 的结合能, 162.7 eV 是 $\text{Bi-}4f_{5/2}$ 的结合能^[31]. 对 Bi 4f 进

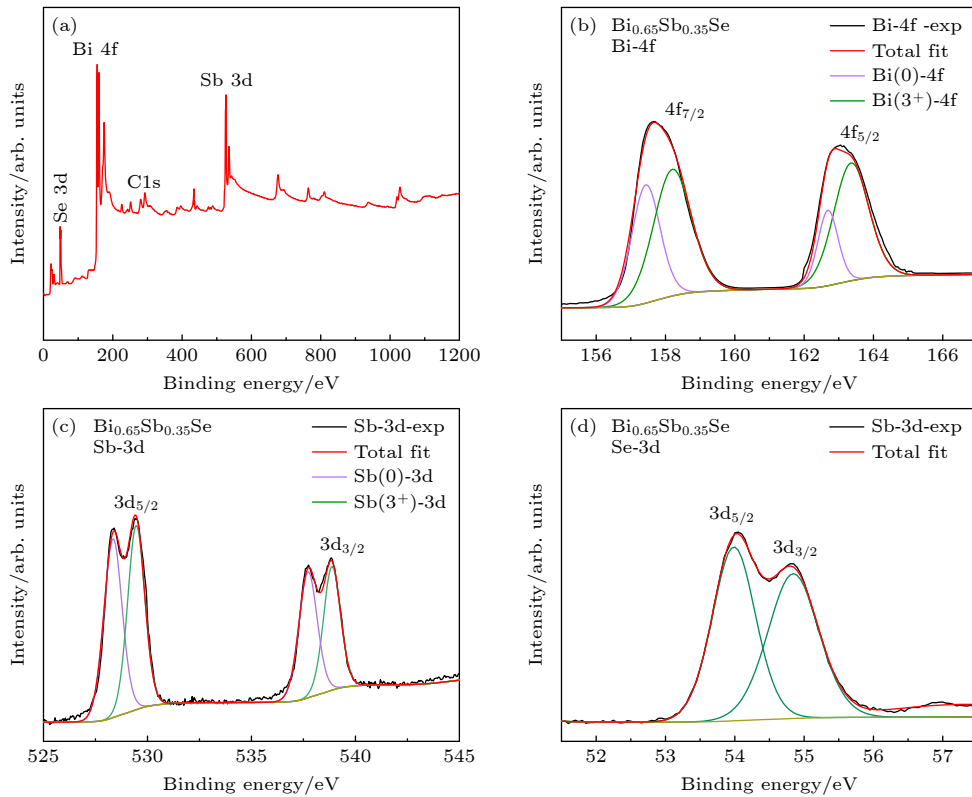


图 5 $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ 薄膜样品的 XPS 谱 (a) 总谱; (b) Bi 4f; (c) Sb 3d; (d) Se 3d

Fig. 5. XPS spectrum of $\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ films: (a) Total spectrum; (b) Bi 4f; (c) Sb 3d; (d) Se 3d.

行拟合后发现 Bi 存在 Bi(0) 和 Bi(3⁺) 两种不同的氧化态, 这与 Samanta 等^[10] 在 BiSe 结构中得到的 XPS 数据相吻合, 即处于 Bi₂Se₃ 五原子层中 Bi 为 +3 价, 处于 Bi 双层中的 Bi 为 0 价. 同样地, 样品中 Sb(0) 和 Sb(3⁺) 两种价态的出现 (图 5(c)), 可以推测是 Sb 掺杂原子进入到 BiSe 晶格中, 占据了 Bi₂Se₃ 五原子层和 Bi₂ 双层中 Bi 的位置, 两种价态的峰面积并未出现过大的差距, 表明 Sb 原子在占据两种不同的 Bi 位置时是随机占据, 无选择性, 这与 Wu 等^[32] 通过理论计算所得出的结论一致. 图 5(d) 显示了 Se 3d 的窄谱结果, 拟合后分别得到 53.9 eV 和 54.8 eV 两个峰, 这与文献报道中的 Se(2) 能量峰位很好的吻合^[33,34]. XPS 测试结果和 Raman 散射结果也相符.

采用霍尔效应测试系统、塞贝克系数和电导率测试系统对不同组分的薄膜样品进行测试, 所有测试均基于面内方向. 表 4 是 Bi_{1-x}Sb_xSe 薄膜在室温下的霍尔效应测试结果, 可以看出所有薄膜样品的载流子浓度 (n) 数量级均在 10^{20} cm^{-3} , 与先前关于 BiSe 基金属块体的报道一致^[16,17]. 薄膜的载流子浓度随着 Sb 组分的增大而减小, 这一现象与文献^[10, 32] 报道的一致. 由 XPS 图谱 (图 5) 和拉曼图谱 (图 4) 信息可知 Sb 成功进入到晶格中并取代了 Bi 的位置, 而 Sb 原子与 Bi 原子之间的金属性差异致使掺杂后的样品载流子浓度急剧降低, 霍尔效应测试结果印证了这一变化. 其中, 塞贝克系数、电导率与载流子浓度之间存在以下关系^[13,18,35]:

$$\sigma = \mu en, \quad (2)$$

$$S = \frac{8m^*\pi^2k_B^2}{3eh^2} T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (3)$$

式中 S , k_B , h , m^* , n , r , σ , μ , e 分别代表塞贝克系

数、玻尔兹曼常数、普朗克常量、载流子有效质量、载流子浓度、散射因子、电导率、迁移率以及元电荷. 由 (2) 式可知载流子浓度的降低将导致电导率的下降, 由 (3) 式可知在其他条件不变的情况下, 载流子浓度的降低将引起材料塞贝克系数的增大. 相较于掺杂样品而言, 未掺杂 BiSe 薄膜在平行于衬底方向上的堆积比较疏松 (图 1(a2)), 载流子输运可能受到界面的影响, 导致较低的迁移率 (μ)^[24]. 当 Sb 掺杂浓度 x 增大时, 薄膜样品中晶粒尺寸减小 (图 1(b1)—(d1)), 同时各晶粒之间堆积更加紧密 (图 1(b2)—(d2)), 一方面较小的晶粒尺寸会带来更多的晶界, 使载流子在输运的过程中受到晶界散射增大^[18]; 而另一方面, 掺杂样品中更加紧密的晶粒堆积有利于载流子在样品中的传输^[30], 综合效果最终使得样品的载流子迁移率得以提高, 如表 4 中所示, 随着 Sb 掺杂浓度的提升, 薄膜样品的载流子迁移率明显由 $13.6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 提升至 $19.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 这种较高的迁移率也使得样品的电导率在载流子浓度下降的情况下仍能保持在较高的范围.

图 6 显示了 Bi_{1-x}Sb_xSe 薄膜样品的载流子浓度、迁移率、电导率、塞贝克系数与功率因子随温度变化的曲线. 由图 6(a) 可以看出, 室温下, 随着 Sb 掺杂浓度的增大, 薄膜样品中载流子浓度单调递减, 使其电导率 (图 6(c)) 也随之下降. 即由 546 S/cm (BiSe) 明显下降到 415 S/cm (Bi_{0.65}Sb_{0.35}Se). 随着温度的上升, 各样品的电导率呈现出单调递减的趋势, 显示出典型的金属导电行为^[17]. 载流子浓度则随着温度的升高而逐渐增大, 这主要是源自材料中少数载流子在高温下的热激发^[16–17]. 而迁移率 (图 6(b)) 随着温度升高而单调递减, 则是由于温度上升导致声子振动加剧, 从而使得载流子的传输受阻^[16,32]. 高温下, 载流子浓度的增大使得电导率随着温度的上升而未出现明显的降低, 这与在 BiSe 多晶块体中报道的一致^[16]. 图 6(d) 显示了样品塞贝克系数随温度变化的关系, 塞贝克系数为负值表明样品中的主要电荷载流子是自由电子, 为 N 型半导体. 室温下, 样品的塞贝克系数随着掺杂浓度的增大而单调增大, 这是掺杂后样品的载流子浓度降低所致, 其塞贝克系数的绝对值 ($|S|$) 由 $62 \mu\text{V/K}$ (BiSe) 增至 $70 \mu\text{V/K}$ (Bi_{0.65}Sb_{0.35}Se). 由 (3) 式可知塞贝克系数的数值与温度成正比, 故随着温度的升高, 样品的塞贝克系数在整个温度范围内都是单调增大的, 在 483 K 时达到最大值, 此时,

表 4 Bi_{1-x}Sb_xSe ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 薄膜在室温下的霍尔效应测试结果

Table 4. The electrical transport properties of Bi_{1-x}Sb_xSe ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) thin films at room temperature.

薄膜样品	载流子浓度 $n/(10^{20} \text{ cm}^{-3})$	载流子迁移率 $\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	电导率 $\sigma/(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$
BiSe	2.5	13.6	544.2
Bi _{0.85} Sb _{0.15} Se	1.9	16.7	502.3
Bi _{0.76} Sb _{0.24} Se	1.6	18.4	468.8
Bi _{0.65} Sb _{0.35} Se	1.3	19.3	416.8

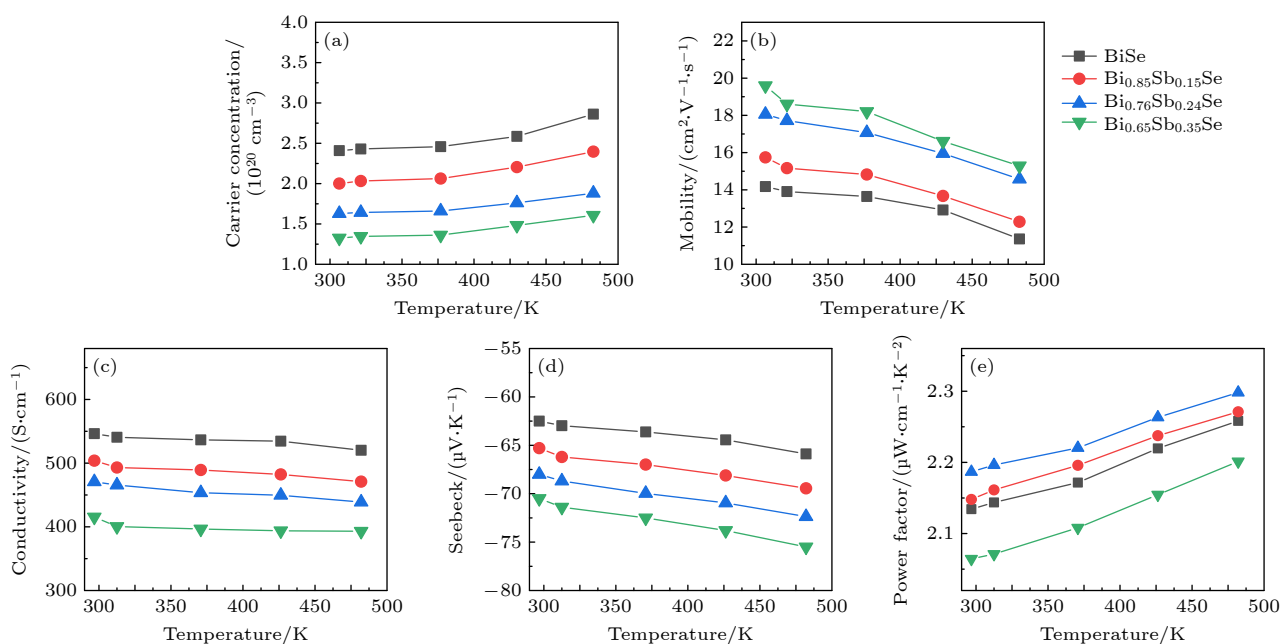


图6 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米晶薄膜 ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) 在不同温度下的 (a) 载流子浓度; (b) 迁移率; (c) 面内电导率; (d) 塞贝克系数; (e) 功率因子

Fig. 6. Temperature dependence of (a) carrier concentrations, (b) electron mobilities, (c) the in-plane conductivities, (d) Seebeck coefficients and (e) power factors for $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ ($x = 0, 0.15, 0.24, 0.35$) samples.

$\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$ 样品中塞贝克系数绝对值达到 $75 \mu\text{V}/\text{K}$. 根据电导率和塞贝克系数计算出不同掺杂组分的薄膜样品的功率因子 (图 6(e)), 在 300 K 时, BiSe 具有 $2.06 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ 的功率因子. 当 $x = 0.15, 0.24$ 时, 薄膜样品具有更高的功率因子, 并且在 $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$ 薄膜样品中获得约 $2.18 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$ 最高功率因子值, 较未掺杂样品而言得到提升. 随着温度的上升, 所有样品的功率因子单调增大, 在 483 K 时, $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$ 薄膜功率因子最大可达到 $2.3 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$, 约为已报道的 N 型 $(\text{SnSe})_{0.66}(\text{SnSe}_2)_{0.34}$ 薄膜样品的 2 倍 ($1.05 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$)^[36].

Sb 掺杂使得薄膜样品的电导率下降, 将引起电子热导率的降低. XRD 图谱显示 Sb 进入晶格后引起晶格收缩, 造成晶格畸变, 同时晶粒尺寸的减小会使晶界散射增强^[18], 两者都会引起晶格热导率的降低, 故 Sb 掺杂应该能降低样品的总热导率. 同时结合功率因子的提升, Sb 掺杂能够实现更高的热电优值. 此外, BiSe 多晶块体材料中的报道也表明 Sb 掺杂能够十分显著地提高材料的热电性能^[7].

4 结 论

本文采用真空蒸镀法制备了具有 (001) 取向生

长的 N 型 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米晶薄膜. SEM 与 EDS 测试结果表明 Sb 成功掺入到晶格中并均匀分布在薄膜样品中. XRD、拉曼光谱和 XPS 进一步分析了 Sb 在 BiSe 晶格中的占位情况. 同时, Sb 的掺杂引起薄膜样品微结构的变化, 在面内方向上, 纳米晶粒之间形成更加紧密的层状堆积, 有利于载流子的输运, 迁移率得以提升, 使得电导率在载流子浓度降低的情况下仍能够保持在较高的范围, 最终电导率和塞贝克系数的协同优化使得薄膜样品的功率因子得以提升, 在掺杂浓度 $x = 0.15, 0.24$ 的薄膜样品中功率因子明显高于未掺杂的 BiSe 薄膜, 室温下, 在 $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$ 薄膜样品中功率因子数值达到 $2.18 \mu\text{W}/(\text{cm}\cdot\text{K}^2)$, 相对于未掺杂样品得到提升.

感谢广东工业大学分析测试中心的白杰老师、严楷老师等对实验测试提供的帮助, 感谢北京航空航天大学邓元教授在样品电学性质测试方面提供的帮助.

参考文献

- [1] Zhou M, Al-Furjan M S H, Zou J, Liu W 2018 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **82** 3582
- [2] Kraemer D, Jie Q, McEnaney K, Cao F, Liu W, Weinstein L A, Loomis J, Ren Z, Chen G 2016 *Nat. Energy* **1** 16153
- [3] Hasan M N, Wahid H, Nayan N, Mohamed Ali M S 2020 *Int. J. Energy Res.* **44** 6170

- [4] Chen A, Madan D, Wright P K, Evans J W 2011 *J. Micromech. Microeng.* **21** 104006
- [5] Orr B, Akbarzadeh A, Mochizuki M, Singh R 2016 *Appl. Therm. Eng.* **101** 490
- [6] Lee K H, Kim S W 2017 *J. Korean Ceram. Soc.* **54** 75
- [7] Samanta M, Pal K, Pal P, Waghmare U V, Biswas K 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 5866
- [8] Lind H, Lidin S, Häussermann U 2005 *Phys. Rev. B* **72** 184101
- [9] Ju Z, Hou Y, Bernard A, Taufour V, Yu D, Kauzlarich S M 2019 *CS Appl. Electron.* **1** 1917
- [10] Samanta M, Biswas K 2020 *Chem. Mater.* **32** 8819
- [11] Zhang J, Huang G 2014 *Solid State Commun.* **197** 34
- [12] Valla T, Ji H, Schoop L, Weber A, Pan Z-H, Sadowski J, Vescovo E, Fedorov A, Caruso A, Gibson Q 2012 *Phys. Rev. B* **86** 241101
- [13] Ouyang Y, Zhang Z W, Li D F, Chen J, Zhang G 2019 *Ann. Phys. (Berlin)* **531** 1800437
- [14] Qiu B, Ruan X L 2009 *Phys. Rev. B* **80** 165203
- [15] He J, Hu X X, Li D F, Chen J 2022 *Nano Res.* **15** 3804
- [16] Shen X C, Zhang X, Zhang B, Wang G Y, He J, Zhou X Y 2020 *Rare Metals* **39** 1374
- [17] He Z M, Lan K L, Chen S Y, Dong Y Z, Lai X F, Liu F S, Jian J K 2022 *J. Alloys Compd.* **901** 163652
- [18] Shi X L, Zou J, Chen Z G 2020 *Chem. Rev.* **120** 7399
- [19] Wei J T, Yang L L, Qin Y H, Song P S, Zhang M L, Yang F H, Wang X D 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 047301 (in Chinese) [魏江涛, 杨亮亮, 秦源浩, 宋培帅, 张明亮, 杨富华, 王晓东 2021 物理学报 **70** 047301]
- [20] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T, O'Quinn B 2001 *Nature* **413** 597
- [21] Li J F, Liu W S, Zhao L D, Zhou M 2010 *NPG Asia Mater.* **2** 152
- [22] Wu H, Carrete J, Zhang Z, Qu Y, Shen X, Wang Z, Zhao L-D, He J 2014 *NPG Asia Mater.* **6** e108
- [23] Dun C, Hewitt C A, Huang H, Xu J, Zhou C, Huang W, Cui Y, Zhou W, Jiang Q, Carroll D L 2015 *Nano Energy* **18** 306
- [24] Chen Y F, Wei F, Wang H, Zhao W Y, Deng Y 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 207303 (in Chinese) [陈赟斐, 魏锋, 王赫, 赵未昀, 邓元 2021 物理学报 **70** 207303]
- [25] Adam A M, El-Khouly A, Diab A K 2021 *J. Alloys Compd.* **851** 156887
- [26] Lu M P, Liao C N, Huang J Y, Hsu H C 2015 *Inorg. Chem.* **54** 7438
- [27] Kim K, Kim G, Kim S I, Lee K H, Lee W 2019 *J. Alloys Compd.* **772** 593
- [28] Chen C L, Wang H, Chen Y Y, Day T, Snyder G J 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 11171
- [29] Han M K, Hoang K, Kong H, Pcioneck R, Uher C, Paraskevopoulos K M, Mahanti S D, Kanatzidis M G 2008 *Chem. Mater.* **20** 3512
- [30] Ibrahim E M M, Hakeem A M A, Adam A M M, Shokr E K 2015 *Phys. Scr.* **90** 045802
- [31] Bando H, Koizumi K, Oikawa Y, Daikohara K, Kulbachinskii V A, Ozaki H 2000 *J. Phys. Condens. Matter* **12** 5607
- [32] Jia F, Liu Y Y, Zhang Y F, Shu X, Chen L, Wu L M 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 12536
- [33] Liu X, Chen J, Luo M, Leng M, Xia Z, Zhou Y, Qin S, Xue D J, Lv L, Huang H, Niu D, Tang J 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 10687
- [34] Zhang C, Yin H, Han M, Dai Z, Pang H, Zheng Y, Lan Y Q, Bao J, Zhu J 2014 *ACS Nano* **8** 3761
- [35] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S, Saramat A, Kurosaki K, Charoenphakdee A, Yamanaka S, Snyder G J 2008 *Science* **321** 554
- [36] Jia B, Liu S, Li G, Liu S, Zhou Y, Wang Q 2019 *Thin Solid Films* **672** 133

Preparation and thermoelectric properties of layered $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ nanocrystalline films^{*}

Xu Jing¹⁾ He Zi-Min¹⁾ Yang Wen-Long¹⁾ Wu Rong²⁾
Lai Xiao-Fang¹⁾ Jian Ji-Kang^{1)†}

1) (School of Physics and Optoelectronic Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

2) (School of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Xinjiang 830046, China)

(Received 27 April 2022; revised manuscript received 27 May 2022)

Abstract

BiSe is found to be a promising near-room-temperature thermoelectric material with higher performance than traditional Bi_2Se_3 due to its ultra-low intrinsic lattice thermal conductivity. In this work, N-type BiSe nanocrystalline thin films with (00l) preferred orientation are first prepared via vacuum thermal evaporation method, and $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ nanocrystalline films with different doping concentrations are obtained by Sb co-evaporation. The phases, morphologies, chemical compositions and valences, lattical vibrations, and electrical properties of these films are characterized. It is found that the Sb dopant successfully enters into the crystal lattice and replaces the Bi site of Bi_2Se_3 quintuple layers and Bi_2 bilayers without selectivity, and the difference of gold properties between Sb atom and Bi atoms leads the carrier concentration to sharply decrease and the Seebeck coefficient in doped BiSe to increase. Meanwhile,

the sizes of nanocrystals in the films decrease and the denser layered structure is formed due to the Sb doping, which is conducive to the carrier transport in the samples, and the in-plane carrier mobility of the films effectively increases from $13.6 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (BiSe) to $19.3 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.35}\text{Se}$). The maximum room-temperature power factor of $2.18 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ is obtained in $\text{Bi}_{0.76}\text{Sb}_{0.24}\text{Se}$, which is higher than that in undoped BiSe. The results of this work indicate that the BiSe-based thin films have potential applications in room temperature thermoelectric thin film devices.

Keywords: N-type, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$, thermoelectric nanocrystalline films, layered structure, power factor

PACS: 73.50.Lw, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.71.20220834

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52072078, 51702058).

[†] Corresponding author. E-mail: jianjikang@126.com

层状 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ 纳米薄膜的制备及其热电性能研究

许静 何梓民 杨文龙 吴荣 赖晓芳 简基康

Preparation and thermoelectric properties of layered $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Se}$ nanocrystalline films

Xu Jing He Zi-Min Yang Wen-Long Wu Rong Lai Xiao-Fang Jian Ji-Kang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 197301 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220834

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220834>

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

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

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

物理学报. 2021, 70(20): 207303 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211090>

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>

石墨烯/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 柔性热电薄膜及其面内散热器件的设计制备与性能评价

Design, fabrication and performance evaluation of graphene/ $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ flexible thermoelectric films and in-plane heat dissipation devices

物理学报. 2022, 71(15): 157301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220358>

In_{1+x}Te 化合物的结构及热电性能研究

Structure and thermoelectric properties of In_{1+x}Te compounds

物理学报. 2021, 70(13): 137102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210041>

Mn_3As_2 掺杂 Cd_3As_2 纳米结构的制备及热电性能

Preparation and thermoelectric properties of Mn_3As_2 -doped Cd_3As_2 nanostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220584>

铋层状氧化物单晶薄膜多铁性研究进展

Research progress of multiferroicity in Bi-layered oxide single-crystalline thin films

物理学报. 2018, 67(15): 157702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181159>