

Preparation and Thermoelectric Properties of P-Type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ Thin Films

Xing-kai Duan¹, Yue-zhen Jiang²

¹Center for New Energy Materials Research, School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang, China

²School of Electronic Engineering, Jiujiang University, Jiujiang, China

Email: xingkaiduan@yahoo.com.cn

Abstract: P-type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ thermoelectric thin films were deposited by flash evaporation method with thickness between 50-400 nm. All of the thin films were annealed in 503 K for one hour. Phase structure of thin films, surface morphology and stoichiometric ratio were characterized via X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). XRD results show that the films of the main diffraction peak and the standard Bi_2Te_3 and Bi_2Sb_3 diffraction peak are the same. As-deposited thin film show the (006) plane sharp peak with a preferred orientation. After annealing, it is observed that the (006) plane becomes the most intense peak. Thin films thickness was measured by surface roughometer. Electrical conductivity and Seebeck coefficient of thin films were measured using four-probe method and the Seebeck coefficient measurement system at room temperature, respectively. The results show that the thin films are p-type conduction. Effects of the thin films thickness on electrical conductivity and Seebeck coefficient were investigated.

Keywords: $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$; thin films thickness; electrical conductivity; Seebeck coefficient; flash evaporation

P 型 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 薄膜的制备及热电性能研究

段兴凯¹, 江跃珍²

¹九江学院机械与材料工程学院新能源材料研究中心, 江西九江, 中国, 332005

²九江学院电子工程学院, 江西九江, 中国, 332005

Email: xingkaiduan@yahoo.com.cn

摘要: 采用瞬间蒸发技术沉积了 P 型 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 热电薄膜, 沉积的薄膜厚度在 50 - 400 nm 范围之内, 并在 503 K 进行 1 小时的真空退火处理。利用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和能量散射谱(EDS)分别对薄膜的物相结构、表面形貌以及化学计量比进行表征。XRD 结果显示, 薄膜的主要衍射峰与 Bi_2Te_3 和 Bi_2Sb_3 的标准衍射峰相同, 沉积薄膜和退火薄膜在(006)晶面取向明显。采用表面粗糙度仪法测定薄膜厚度, 薄膜的电导率采用四探针法在室温下进行测量, 在室温下对薄膜的 Seebeck 系数进行表征。测试结果表明, 薄膜为 P 型传导特性。并考察了薄膜厚度对电导率及 Seebeck 系数的影响。

关键词: $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$; 薄膜厚度; 电导率; Seebeck 系数; 瞬间蒸发法

1 引言

Bi_2Te_3 基半导体化合物是室温下性能最优越的热电制冷材料。由于其在微电子、光电子及许多高科技领域的潜在应用前景^[1-2], 近年来受到人们的广泛关注。到目前为止, 在块体 Bi_2Te_3 基热电材料方面已经进行了深入细致地研究, 室温时的热电性能优值 ZT

基金项目: 江西省教育厅科技资助项目 (GJJ09343)

值已提高到 1.5 左右, 这对于大规模的应用来说仍然较低。众所周知, 低维化是提高热电材料性能的一种有效途径, 这主要是因为低维热电材料具有特殊的量子限制效应^[3]。近年来, Bi_2Te_3 基纳米薄膜的制备及热电性能的研究倍受国内外学者的重视, 许多制备方法也相继出现, 如共蒸发^[4-5]、金属有机物化学气相沉积^[6]、脉冲激光沉积^[7]、电沉积^[8-9]、电化学原子层外延^[10]、分子束外延^[11]、磁控溅射^[12-13]、封闭空间气相传

输技术^[14]、热壁外延技术^[15]以及电子束蒸发^[16]等方法已经制备了 Bi_2Te_3 基热电薄膜。

与以上沉积方法相比较, 瞬间蒸发法特别适合于制备 Bi_2Te_3 基热电薄膜^[17-18], 因为 Bi_2Te_3 基材料属硫族化合物, 各元素之间的平衡蒸气压存在较大差异, 瞬间蒸发法又称“闪烁”或“微分”蒸发法。它是将细小的合金或化合物颗粒一点一点依次送到预先加热到高温的蒸发源中, 使蒸发物质在蒸发源上实现瞬间完全蒸发。如果颗粒尺寸很小, 蒸发源的温度达到高熔点组元的蒸发温度, 则几乎能对任何组分进行同时蒸发。这就是将整体镀膜微分成许多小的个体, 每一个体蒸发沉积的薄膜成分因为同时蒸发而符合化学当量, 由此沉积的整体薄膜化学成分与原材料的化学成分基本相同。采用瞬间蒸发法能够保证蒸发沉淀的薄膜成分与原材料的成分一致, 从而防止了分馏现象。另外, 瞬间蒸发法的设备价格较低、制备工艺简单、时间短, 可以沉积出非常纯净的薄膜, 可制备具有特定结构的膜层。本文采用瞬间蒸发工艺沉积了 P 型 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 薄膜, 考察了薄膜厚度对电导率和 Seebeck 系数的影响规律。

2 实验

2.1 样品制备

采用单质 Bi(99.9%, 100 mesh)、Te(99.99%, 100 mesh) 和 Sb(99.9%, 100 mesh) 粉末作为原材料, 按 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 化合物的原子比分别进行配料, 将配好的粉末装入石英管并抽真空密封, 将石英管放入加热炉中, 加热温度为 1173 K, 加热时间为 7 小时, 加热的过程中保持石英管轻微晃动, 然后缓慢冷却到室温, 将熔炼的块体合金研磨成尺寸为 200-300 μm 的粉末颗粒作为瞬间蒸发法所用的原材料。基片为 2.54 cm $\times$ 7.62 cm 的载玻片, 基片的处理工艺如下: (1) 浸在稀释的铬酸中 48 小时; (2) 超声波清洗 30 分钟, 溶液为皂液; (3) 去离子水冲洗; (4) 吹干。基片的温度通过基片支撑夹下面的微型加热器来控制, 基片温度加热到 473 K, 真空度为 2×10^{-3} Pa。沉积的薄膜厚度在 50-400 nm 之间。蒸发源与基片的距离为 25 cm。蒸发舟采用钽片, 预先加热到 1273 K。在蒸发过程中, 整个基片支撑夹以 15 rpm 的速度旋转从而确保薄膜的厚度均匀, 沉积速率大约 3 nm/s, 对沉积的薄膜均进行 503 K、1 小时的真空退火处理。

2.2 样品表征

采用 X 射线衍射(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和能量散射谱(EDS)分别对薄膜材料的物相结构、表面形貌以及化学计量比进行表征。采用表面粗糙度仪法测定薄膜厚度, 薄膜的电阻率采用四探针法在室温下进行测量, 薄膜的 Seebeck 系数采用带薄膜测量附件的 HGTE-II 型设备在室温下进行测量。

3 结果与讨论

3.1 微观结构

图 1(a) 为 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 合金粉末的 XRD 图谱, 图 1(b) 和 (c) 分别为沉积态薄膜和退火处理后薄膜的 XRD 图谱, 退火温度为 503K, 退火时间为 1h, 膜厚 200nm。由图 1 可知, 真空熔炼的 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 合金结晶质量较高, 无杂相存在, 晶面指数均同 ASTM 卡的 15-0863(Bi_2Te_3) 和 15-0874(Sb_2Te_3) 相对应。退火处理后, (006) 晶面成为最强衍射峰, 沿 (006) 晶面的择优取向与斜方六面体 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 的晶体结构是一致的。还出现了 (0015)、(2011) 等衍射峰, 因为退火过程中晶粒逐渐长大, 薄膜的结晶质量与沉积态相比更加好。与块体的衍射峰相比, 薄膜的衍射峰半高宽增加, 这应归结于薄膜的纳米尺度。薄膜衍射峰的位置与块体的是对应一致的, 这表明薄膜与块体 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 合金具有相同的结构。

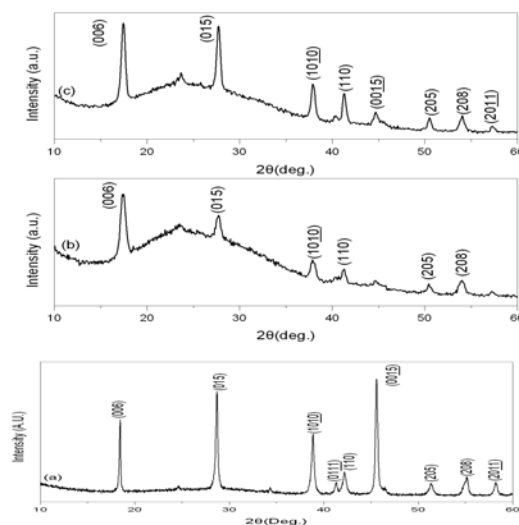


Figure 1. XRD patterns of the bulk $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ alloy (a), the as-grown thin film (b) and the as-annealed (c) (200nm in thickness)
图 1. $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 合金 (a), 沉积态薄膜 (b) 和 退火薄膜 (c) 的 XRD 图谱, 膜厚为 200nm

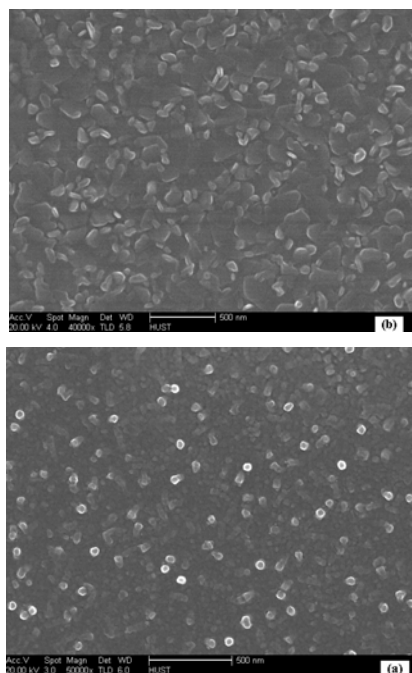


Figure 2. FE-SEM images of the as-grown (a) and the as-annealed (b) thin films with thickness of 200nm

图 2. 沉积态 (a) 和退火态 (b) 薄膜的 FE-SEM 形貌, 薄膜厚度 200nm

薄膜厚度为 200nm 的沉积态和退火态薄膜的 FE-SEM 形貌如图 2 所示, 沉积态薄膜由许多纳米晶粒组成, 晶粒呈椭球状, 晶粒大小分布较均匀, 平均晶粒尺寸大约 50nm; 在 503 K, 1h 退火之后, 薄膜具有斜方六面体的晶体结构, 这一结果与退火薄膜的 XRD 图谱相一致。

Table 1. EDS results of the $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ thin films of thickness 200 nm

表 1. 膜厚为 200nm 的 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 薄膜的 EDS 分析结果

元素	原子百分比(at. %)		
	沉积薄膜	退火薄膜	理想值
Bi	9.7	10.7	10
Sb	27.1	31.8	30
Te	63.2	57.5	60

表1膜厚为200nm的 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 薄膜的EDS分析结果, 薄膜中元素Bi的原子百分比与理想值比较接近, 而Sb和Te的原子百分比有一定的偏离, 这是因为Sb和Te的La峰值很接近, 它们分别为3.60 keV和3.77 keV。退火薄膜中Te的原子百分比偏离理想的化学计量比较大, 这与易挥发性元素Te在退火工艺过程中发生再蒸发有关。

3.2 电阻率

图3为P型 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 薄膜的电导率与膜厚的关系曲线, 由图可知, 薄膜的电导率随着薄膜厚度的增加而增大, 这与不同厚度薄膜的表面散射和晶粒边界散射的差异有关, 一方面, 薄膜厚度增加, 载流子受到的散射程度逐渐减弱, 载流子的迁移率增加, 故电导率增加; 另一方面, 薄膜厚度增加, 晶粒尺寸也随之增加, 晶界密度减少, 载流子的迁移率增加。众所周知, 材料的电阻率与电导率互为倒数关系, 半导体的电阻率取决于它的载流子浓度和平均自由程, 在研究薄膜厚度与电阻率的关系中, Sondheimer^[19]只考虑了载流子的表面散射, Mayadas和Shatzkes^[20]通过考虑到晶粒边界散射, 对Sondheimer的理论进行了修正, 但是表达式很复杂, 为了简化Mayadas和Shatzkes的分析表达式, Tellier^[21]在无限厚度的薄膜中通过定义载流子的有效平均自由程, 得出了电阻率和薄膜厚度的简单表达式。根据Tellier模型, 薄膜的电阻率(ρ_f)与膜厚(t)的关系可表示为:

$$\rho_f = \rho_b \left[1 + 3\lambda_b \frac{(1-P)}{8t} \right] \quad (1)$$

ρ_b , λ_b 分别表示为无限厚度薄膜的电阻率和有效平均自由程; P 是特别参数, 其值在 0-1 之间变化, 这个特别参数表示的是载流子在薄膜表面被散射的概率, 只有当载流子被表面任意散射的情况下, 对尺寸效应才有贡献。对于纳米尺度的薄膜来说, 几乎所有的载流子都被表面任意散射, 这时最大的尺寸效应产生, 也就是 $P=0$ 。根据公式(1)也可以得出, 当薄膜厚度(t)增加, 薄膜的电阻率(ρ_f)的值会逐渐减少。

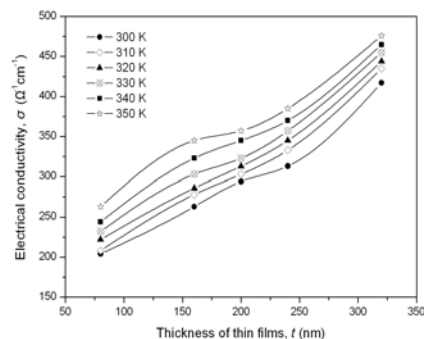


Figure 3. Thickness dependence of the electrical conductivity of the thin films

图 3. 薄膜的电导率与膜厚的关系曲线

3.3 Seebeck 系数

图 4 为薄膜的 Seebeck 系数与膜厚的关系曲线, 由图可知, 随着薄膜厚度的增加, Seebeck 系数增加, 这主要是因为薄膜厚度增加, 载流子受到的散射程度减弱所致。首先研究薄膜厚度和 Seebeck 系数之间相互关系的是 Mayer 等人^[22], 但 Mayer 等人只考虑了表面散射。后来, Pichard 等人^[23]采用有效平均自由程模型来分析两者之间的关系, 这样以来, 不仅考虑了表面散射, 而且也综合了晶粒边界散射的影响, 用有效平均自由程模型来分析薄膜厚度和 Seebeck 系数的相互关系既简单又行之有效。在这个模型中, 薄膜的 Seebeck 系数(α_f)与膜厚(t)的关系如公式(2)所示。

$$\alpha_f = \alpha_b \left[1 - \frac{3\lambda_b U_b (1-P)}{8t(1+U_b)} \right] \quad (2)$$

其中 α_b 、 U_b 分别表示无限厚度薄膜的 Seebeck 系数和平均自由能, 用公式可分别表示为:

$$\alpha_b = -\pi^2 k^2 T \frac{1+U_b}{3eE_F} \quad (3)$$

$$U_b = \left| \frac{\partial \ln \lambda_b}{\partial \ln E} \right| E_F \quad (4)$$

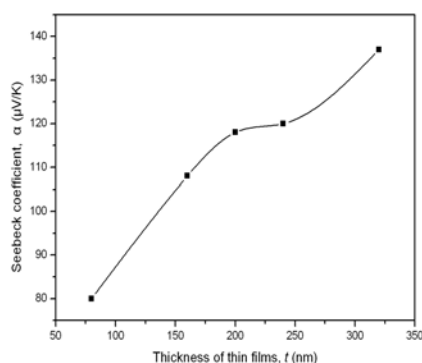


Figure 4. Thickness dependence of the Seebeck coefficient of the thin films

图 4 薄膜的 Seebeck 系数与膜厚的关系曲线

式(2)中的 λ_b 表示无限厚度薄膜的平均自由程, P 是特别参数, 它的意义在于: 当载流子没有从薄膜表面被任意散射时, 那么这部分载流子对量子尺寸效应没有贡献, 只有当所有的载流子都被薄膜表面散射时, 产生了最大的尺寸效应, 此时特别参数 $P=0$, 在本文的分析中, 为了考虑到最大的尺寸效应, 假定 $P=0$ 。式(3)和(4)中的 E_F 为费米能级。实验结果与 Pichard 的有效平均自由程模型是一致的。同时, Seebeck 系数值均为正值表明了 P 型传导特性。

4 结论

采用瞬间蒸发法制备了 P 型(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 薄膜, (Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 合金表明了(015)为最强衍射峰, 沉积态薄膜和退火薄膜具有(006)晶面择优生长, (006)晶面择优生长与斜方六面体的 Bi₂Te₃ 和 Sb₂Te₃ 的晶体结构是一致的。考察了 P 型(Bi_{0.25}Sb_{0.75})₂Te₃ 热电薄膜的电导率与膜厚的关系, 随着膜厚的增加, 电导率增加; 研究了薄膜的 Seebeck 系数与膜厚的关系, 随着薄膜厚度的增加, Seebeck 系数增加, Seebeck 系数值均为正值表明了 P 型传导特性。

5 致谢

感谢江西省教育厅科技项目资助; 感谢华中科技大学分析测试中心。

References (参考文献)

- [1] Lon E. Bell. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems [J]. Science, 2008, 321: 1457-1461.
- [2] I. Chowdhury, R. Prasher, K. Lofgreen, G. Chrysler, S. Narasimhan, R. Mahajan, D. Koester, R. Alley, R. Venkatasubramanian. On-chip cooling by superlattice-based thin-film thermoelectrics [J]. Nature Nanotechnology, 2008, 4: 235-238.
- [3] L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit [J]. Phys. Rev. B, 1993, 47: 12727-12731.
- [4] L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A.G. Rolo, F. Völklein, J.H. Correia. Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation [J]. Thin Solid Films, 2010, 518: 2816-2821.
- [5] Baoling Huang, Chris Lawrence, Andrew Gross. Low-temperature characterization and micropatterning of coevaporated Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ films [J]. J. Appl. Phys., 2008, 104: 1-8.
- [6] A. Boulouz, S. Chakraborty, A. Giani, F. Pascal Delannoy, A. Boyer, J. Schumann. Transport properties of V-VI semiconducting thermoelectric BiSbTe alloy thin films and their application to micro-module Peltier devices [J]. J. Appl. Phys., 2001, 89: 5009-5014.
- [7] A. Li Bassi, A. Bailini, C. S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, C. E. Bottani. Thermoelectric properties of Bi-Te films with controlled structure and morphology [J]. J. Appl. Phys., 2009, 105: 1-9.

- [8] W. Glatz, L. Durrer, E. Schwyter, C. Hierold. Novel mixed method for the electrochemical deposition of thick layers of $\text{Bi}_{2+x}\text{Te}_{3-x}$ with controlled stoichiometry [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 54: 755-762.
- [9] Hilal Köse, Mustafa Biçer, Çağla Tütünoğlu, Ali Osman Aydın, İlkay Şişman. The underpotential deposition of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thin films by an electrochemical co-deposition method [J]. *Electrochim. Acta*, 2009, 54: 1680-1686.
- [10] W. Zhu, J.Y. Yang, D.X. Zhou, C.J. Xiao, X.K. Duan. Electrochemical atom-by-atom growth of highly uniform thin sheets of thermoelectric bismuth telluride via the route of ECALE [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2008, 614: 41-48.
- [11] N. Peranio, O. Eibl, J. Nurnus. Structural and thermoelectric properties of epitaxially grown Bi_2Te_3 thin films and superlattices [J]. *J. Appl. Phys.*, 2006, 100: 1-10.
- [12] D. Bourgault, C. Giroud Garampona, N. Caillaud, L. Carbone, J.A. Aymami. Thermoelectric properties of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ and p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thin films deposited by direct current magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 8579-8583.
- [13] K. Bertram, M. Stordeur, F. Heyroth, H. S. Leipner. Dynamic in situ observations of electrical and structural changes in thin thermoelectric $(\text{Bi}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})_2\text{Te}_3$ films [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 106: 1-6.
- [14] O. Vigil-Galán, F. Cruz-Gandarilla, J. Sastré-Hernández, F. Roy, E. Sánchez-Meza, G. Contreras-Puente. Close space vapor transport method for Bi_2Te_3 thin films deposition: Influence of the type of substrate [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2009, 70: 365-370.
- [15] M. Ferhat, J. Claude Tedenac, J. Nagao. Mechanisms of spiral growth in Bi_2Te_3 thin films grown by the hot-wall-epitaxy technique [J]. *J. Cryst. Growth*, 2000, 218: 250-258.
- [16] S. Budak, C.I. Muntele, R.A. Minamisawa, B. Chhay, D. Ila. Effects of MeV Si ions bombardments on thermoelectric properties of sequentially deposited $\text{Bi}_x\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ nano-layers [J]. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 2007, 261: 608-611.
- [17] M. Takashiri, K. Miyazaki, H. Tsukamoto. Structural and thermoelectric properties of fine-grained $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ thin films with preferred orientation deposited by flash evaporation method [J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516: 6336-6343.
- [18] X. K. Duan, J.Y. Yang, C. J. Xiao, W. Zhu. Structural and thermoelectric properties of Ag-doped $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$ thin films prepared by flash evaporation [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007, 40: 5971-5974.
- [19] E.H. Sondheimer. The mean free path of electrons in new metals [J]. *Adv. Phys.* 1952, 1: 1-5.
- [20] A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces [J]. *Phys. Rev., B* 1970, 1: 1382-1389.
- [21] C.R. Tellier. A Theoretical Description of Grain Boundary Scattering by an Effective Mean Free Path Model [J]. *Thin Solid Films*, 1978, 51: 311-317.
- [22] H. Mayer. Structure and properties of thin films [M]. Wiley, New York, 1959, 225-227.
- [23] C.R. Pichard, C.R. Tellier, A.J. Tosser. Thermoelectric power of thin polycrystalline metal films in an effective mean free path model [J]. *J. Phys. F: Metal Phys.*, 1980, 10: 2009-2014.