

n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 温差电材料薄膜的电化学制备及表征

王 为* 卜路霞

(天津大学化工学院应用化学系, 天津 300072)

摘要: 采用电化学控电位的方法在不锈钢基片上电沉积制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 温差电材料薄膜。研究了电沉积溶液中硒含量与薄膜中硒含量的关系, 考察了不同沉积电位对电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的温差电性能的影响, 并采用 ESEM、EDS、XRD 等方法对电沉积薄膜的形貌、成分及结构进行了分析。结果表明, 在含有 Bi^{3+} 、 HTeO_2^+ 和 Se^{4+} 的电沉积溶液中, 采用电化学沉积的方法, 可实现铋、碲、硒三元共沉积, 生成 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 半导体化合物。改变电沉积溶液组成, 可控制 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 化合物中硒的掺杂浓度。-0.04 V 沉积电位下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜较平整、致密, 组成为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 。退火处理可提高电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数, 且控制沉积电位为 -0.04 V 下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜退火后的塞贝克系数为 $-123 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

关键词: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 化合物; 电沉积; 温差电材料薄膜

中图分类号: TQ153; O482.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)02-0228-05

Electrochemical Preparation and Characterization of n- $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ Thermoelectric Thin Films

WANG Wei* BU Lu-Xia

(Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ thermoelectric films were prepared by potentiostatic electrodeposition on stainless steel substrates. Relationship between Se content in the electrodepositing solution and in the film was studied. The effect of electrodepositing potential on the performance of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films was also investigated. The morphology, composition and structure of the films were characterized by ESEM, EDS and XRD. These results indicate that bismuth, tellurium and selenium could be co-deposited to form $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ semiconductor compound by electrochemical deposition technique in the solution containing Bi^{3+} , HTeO_2^+ and Se^{4+} . The doped concentration of Se in the $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ compound can be controlled by adjusting electrodepositing solution composition. The surface morphology of the film deposited at potential of -0.04 V is comparatively compact and smooth, and the composition is $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. The Seebeck coefficient of the films can be increased by anneal treatment and the annealed film deposited at potential of -0.04 V possesses the Seebeck coefficient of $-123 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$.

Key words: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ compound; electrodeposition; thermoelectric film

0 引言

在一定温差下, 可将热能转换为电能的材料称为温差电材料, 其热电转换效率的高低主要取决于

材料的本性。通常, 用无量纲因子 ZT 来评价其性能。 ZT 值可表示为: $ZT = T\alpha^2\sigma/\lambda$, 式中 α 为塞贝克系数, σ 为电导率, λ 为热导率, T 为温度。温差电材料的 ZT 值越高, 表现在温差电材料的热电转换效率

收稿日期: 2005-07-05。收修改稿日期: 2005-11-11。

国家自然科学基金资助项目(No.50071040)。

*通讯联系人。E-mail: wwangg@vip.sina.com

第一作者: 王 为, 女, 44 岁, 教授; 研究方向: 温差电材料。

也越高。近年来,随着环境保护意识的不断加强,对温差电材料和温差电池的研究越来越引起人们的重视。温差电池作为一种绿色能源,其最大特点在于它可从环境接受各种形式的热能,包括各种辐射能、太阳能以及各种废热等,并高效率地直接将其转变为电能输出,且使用温度范围宽,寿命长,性能高度稳定。目前,国内外一直致力于研究高 ZT 值的温差电材料^[1-6],以提高热电转换效率,主要是通过对半导体材料进行掺杂。

目前,低温范围性能最佳的温差电材料仍然为 Bi_2Te_3 掺杂化合物及其衍生物。相对于传统的化学或物理气相沉积法制备温差电材料^[7],电沉积方法具有简单易操作、成本低,且可方便地通过调节电沉积参数以及电沉积溶液组成来控制半导体温差电材料的掺杂浓度及结晶状态,获得理想的晶体结构及化合物组成,因而具有更大的优势。本工作采用电沉积技术制备了不同硒掺杂浓度的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 温差电材料薄膜,考察了电沉积溶液浓度改变对薄膜成分的影响,并研究了沉积电位对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜温差电性能及形貌的影响。

1 实验部分

1.1 电沉积溶液的配制

由于 H_2TeO_3 很难溶于水,配制电沉积溶液时,首先将 10.3 mmol H_2TeO_3 (化学纯)溶于较高浓度的 1 mol HNO_3 溶液中,完全溶解后,再向 HNO_3 溶液中加入 10 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和 1 mmol H_2SeO_3 (分析纯),充分搅拌并将 HNO_3 溶液稀释至 1 L,加入 0.01 mL 的 OP-21(化学纯)作为表面活性剂,再充分搅拌。为了维持电沉积溶液中离子的稳定,采用二次蒸馏水配制溶液。

1.2 阴极极化曲线和循环伏安曲线

采用三电极两回路体系,在室温下测试阴极极化曲线和循环伏安曲线,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极。以不锈钢基片(面积为 1 cm^2)为工作电极测试阴极极化曲线,电位扫描速度为 $0.1\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。测试循环伏安曲线采用金基片(面积为 1 cm^2)为研究电极,电位扫描速度为 $20\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。文中所给电位均为相对于饱和甘汞电极的电位。测试前将不锈钢片进行除油处理。测试仪器为上海辰华公司的 CHI660B 电化学工作站。

1.3 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的制备及表征

以不锈钢片为基体,在其上控电位沉积

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 温差电材料薄膜,并对不同电位下制备的薄膜进行真空退火处理,在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下热处理 2 h,氮气气氛,自然冷却。采用 PHILIPS 公司生产的 XL30 ESEM TMP 型环境扫描电子显微镜(ESEM)及其所带能谱仪(EDS)对电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的表面形貌及组分进行分析。通过荷兰 X(Pert Pro 型 X 射线衍射仪(XRD)测定电沉积薄膜的结构,选用 Co 靶,扫描速度为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,扫描区间 $20^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$;电压:40 kV;电流:40 mA。在天津大学研制的薄膜温差电材料性能测试系统上,对电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数进行测定。

2 结果与讨论

2.1 阴极极化及循环伏安曲线的分析

不锈钢基片在电沉积溶液中的阴极极化曲线如图 1 所示。可以看出,在电位为 0.03 V 左右时,开始出现阴极电流,表明此时开始发生铋、碲、硒的沉积反应。随着电位向负的方向移动,电流逐渐增大,电沉积速度不断增加。当电位达到 -0.13 V 左右时,电流迅速上升,开始发生析氢反应。

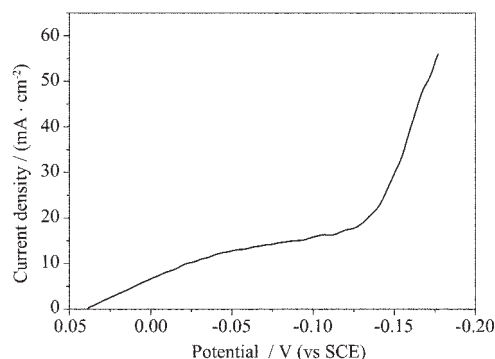
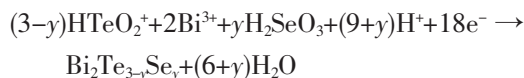


图 1 电沉积溶液的阴极极化曲线

Fig.1 Cathodic polarization curve of the electrodepositing solution

为了进一步研究铋、碲、硒的沉积反应,测定了金基片在电沉积溶液中的循环伏安曲线,如图 2 所示。可以看出,铋、碲、硒在电沉积溶液的还原过程中出现了两个还原峰,说明反应是分布进行的。但在阳极氧化过程中,只出现一个氧化峰,说明铋、碲、硒发生共沉积反应,生成了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 化合物。研究表明,在含有 Bi^{3+} 、 HTeO_2^+ 和 Se^{4+} 的 HNO_3 溶液中,可实现铋、碲、硒的三元共沉积反应,反应方程式可简单地表示为^[8]:



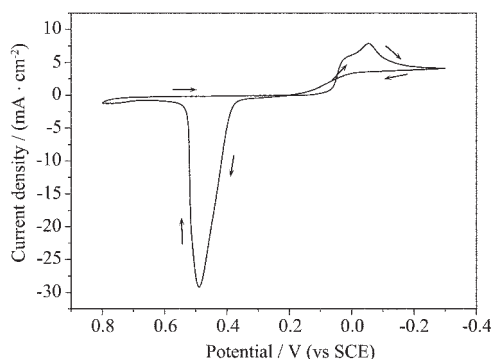


图 2 金基片在电沉积溶液中的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammogram of the gold substrate in the electrodeposition solution

2.2 电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的形貌及组成

分别在 -0.04 V 、 -0.08 V 下制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜,其表面形貌如图 3 所示。为保证不同电位下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的厚度相同,实验中通过控制相同的电量来决定所采用的沉积时间。可以看出,在电

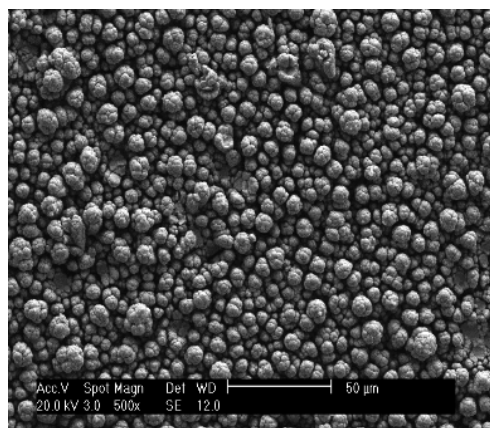
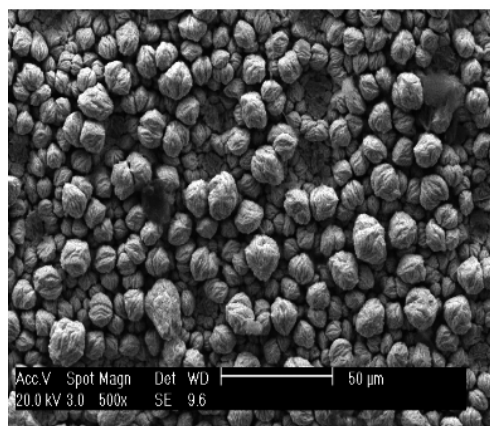
(a) $E_{\text{deposition}} = -0.04\text{ V}$ (b) $E_{\text{deposition}} = -0.08\text{ V}$ 图 3 不同电位下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的 ESEM 形貌

Fig.3 SEM images of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films electrodeposited at different potentials

位为 -0.04 V 下沉积出的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜表面比较光滑,结构致密。而在 -0.08 V 下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的表面变得凹凸不平,结构疏松。结果表明,随着沉积电位的负移,电沉积制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的表面逐渐由平整变为粗糙,结晶状态由致密变为疏松。对 -0.04 V 下电沉积制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜进行 EDS 分析,如图 4 所示,结果表明其组成接近为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.72}\text{Se}_{0.31}$ 。图 5 为沉积电位 -0.04 V 下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的 X 射线衍射图。与 XRD 的标准衍射卡片(00-050-0954)相比,电沉积薄膜的衍射峰与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的标准衍射峰符合的很好,但其三强峰的相对强度与 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 的标准 X 射线衍射图对比发生了变化。电沉积制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜在(110)晶面的衍射峰强度增强,说明电沉积薄膜在(110)面发生了择优取向。综合 EDS 和 XRD 的分析结果,可以认为在 -0.04 V 下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的组成为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 化合物。

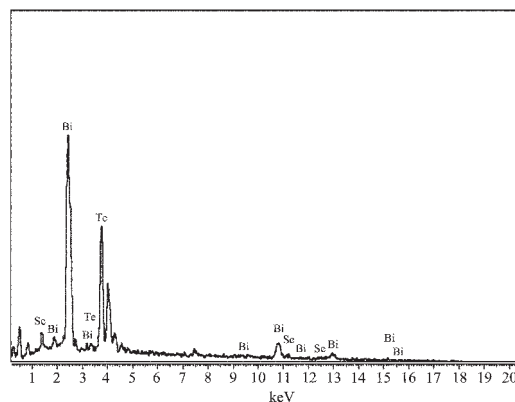


图 4 -0.04 V 下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的 EDS 谱图
Fig.4 EDS spectrum of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ film electrodeposited at -0.04 V

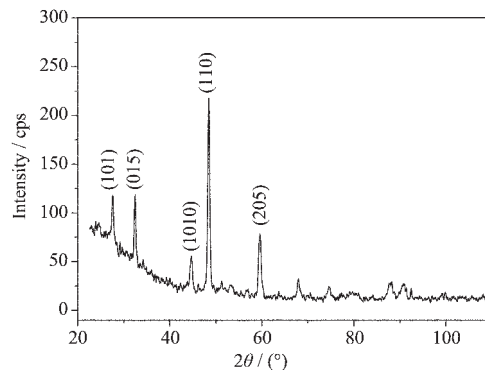


图 5 -0.04 V 下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的 X 射线衍射图

Fig.5 XRD pattern of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ film electrodeposited at -0.04 V

2.3 电沉积溶液浓度对薄膜成分的影响

为了研究电沉积溶液中离子浓度改变对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜成分的影响,在相同条件下仅改变溶液中离子浓度制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜,并对其成分进行了分析,如图6所示。可以看出,随着电沉积溶液中硒离子浓度的增加, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜中硒的物质的量分数 x_{Se} 几乎线性的增加。结果表明,电沉积溶液浓度显著影响 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的组成,这也是采用电化学沉积法制备温差电材料的优势之一,它可以简单的通过调整电沉积溶液配比,改变电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜中硒的掺杂浓度。

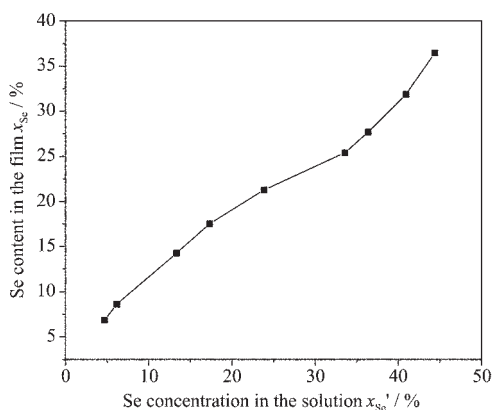


图6 电沉积溶液中硒浓度与薄膜中硒含量的关系

Fig.6 Relationship between Se concentration in the electrodeposition solution and Se content in the film

2.4 电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的温差电性能及其结合力

温差电材料热电转换效率的大小主要取决于材料的本性,一般用无量纲因子 ZT 来评价温差电材料的性能($ZT = T\alpha^2\sigma/\lambda$, 其中, α 为塞贝克系数, σ 为电导率, λ 为热导率, T 为温度), 塞贝克系数 α 与优值 Z 成正比, 因此可用塞贝克系数来衡量温差电材料的性能。以极化曲线为依据,选取不同电位下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜,并对制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜进行真空退火(300 °C下恒温 2 h)处理,测得 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数如图7所示。可以看出,本实验条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜均为 N 型温差电材料,经退火处理后, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的温差电性能得到显著提高。当沉积电位从 -0.02 V 负移到 -0.04 V 时,退火后的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数逐渐增大,且在沉积电位为 -0.04 V 下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数最高,约为 $-123 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当沉积电位从 -0.04 V 继续负移到 -0.08 V 时,退火后的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$

薄膜的塞贝克系数又逐渐减小。上述结果表明,退火处理能够提高温差电材料的塞贝克系数,且通过控制沉积电位能够制备不同温差电性能的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜。另外,为了研究 Se 掺杂对温差电材料性能的影响,对 Se 掺杂前后材料的塞贝克系数进行了测定。结果表明,在含有 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Bi}^{3+}$ 和 $10.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HTeO}_2^{+}$ 的电沉积溶液中, -0.04 V 下所制备薄膜的塞贝克系数为 $-40 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$,退火处理后,其塞贝克系数增加至 $-80 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。这也说明通过对碲碲化合物进行 Se 掺杂,可以提高温差电材料的性能。

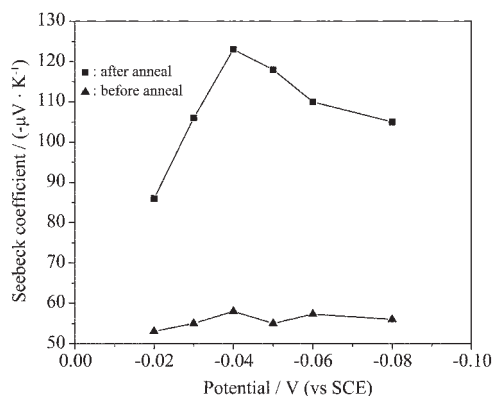


图7 室温下电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数与沉积电位之间的关系

Fig.7 Relationship between Seebeck coefficient of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ electrodeposited films and electrodeposition potentials at room temperature

图8为-0.04 V下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜退火后塞贝克系数和温度的关系曲线。可以看出,在室温范围内, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数随温度的变化不大,都保持在 $-123 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右。且经过大量实验

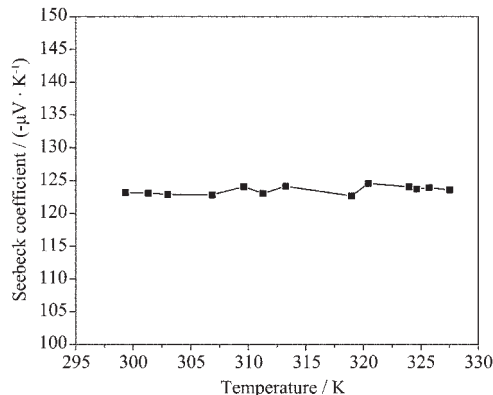


图8 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数与温度之间的关系

Fig.8 Relationship between seebeck coefficient of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ films and temperature

验证, 本实验条件下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜在室温下放置 1 年左右, 其塞贝克系数基本保持不变。这进一步说明 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜材料适用于室温, 受温度影响不大, 且其性能比较稳定。

为了研究 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜与不锈钢基体之间的结合力, 将制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜放入蒸馏水中浸泡, 浸泡 40 h 后, 膜层没有脱落。但剪切电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜试样时, 剪口断面电沉积膜层有稍许崩落。这说明在不锈钢基体上电沉积制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜, 其结合力一般, 但可满足一定场合的需要。

3 结 论

(1) 在含有 Bi^{3+} 、 HTeO_2^+ 和 Se^{4+} 的溶液中, 采用电化学控电位沉积模式, 可实现铋、碲、硒的三元共沉积。

(2) ESEM 分析结果表明, -0.04 V 沉积电位下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜表面较平整、致密。随着沉积电位的负移, 电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜由致密变为疏松。EDS 和 XRD 分析表明, -0.04 V 沉积电位下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的组成为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 化合物。

(3) 通过调整电沉积溶液配比, 可方便的调节

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 温差电材料薄膜中硒的掺杂浓度, 得到不同成分的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜。对电沉积 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜进行退火处理, 能够显著提高其温差电性能。退火处理后, -0.04 V 沉积电位下制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的塞贝克系数最高, 约为 $-123\text{ }\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 且在室温范围内, 其性能比较稳定。结果证明, 电沉积方法可以制备出性能优良的薄膜温差电材料。

参考文献:

- [1] Wang W, Huang Q H, Jia F L, et al. *J. Appl. Phys.*, **2004**, **96**:615~618
- [2] Das V D, Selvaraj S. *J. Appl. Phys.*, **1999**, **86**(3):1518~1522
- [3] Michel S, Stein N, Schneider M, et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2003**, **33**:23~27
- [4] Miyazaki Y, Kajitani T. *J. Cryst. Growth.*, **2001**, **229**:542~546
- [5] Tittes K, Bund A, Plieth W, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2003**, **7**:714~723
- [6] Vasilevskiy D, Sami A. *J. Appl. Phys.*, **2002**, **92**(5):2610~2613
- [7] Kim I H. *Mater. Lett.*, **2000**, **44**:75~79
- [8] Marisol M G, Snyder G J, Prieto A L, et al. *Nano Lett.*, **2003**, **3**(7):973~977