

半导体热电材料 Bi_2Te_3 膜的电化学制备^{*}

罗 婷^{1,2}, 洪 澜¹, 任 山¹

(1 中山大学 光电材料与技术国家重点实验室 // 纳米技术研究中心 // 物理科学与工程技术学院, 广东 广州 510275; 2 广州杰赛科技股份有限公司 技术中心, 广东 广州 510310)

摘 要: 研究了不同沉积电位对电化学生长半导体热电材料 Bi_2Te_3 膜沉积过程、膜形貌、结晶性及相结构的影响。利用 $I-V$ 循环扫描曲线分别研究了纯 Bi^{3+} 、纯 Te^{4+} 及其两种离子的混合溶液电化学特性; 应用扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射 (XRD)、电子能谱 (EDS) 对膜的微观表面形貌、相结构及成分进行了表征。研究表明: 生长的样品为斜方六面体 (rhombohedral) 晶体结构的 Bi_2Te_3 , 薄膜表面平整致密, 为明显的柱状晶结构, 具有 (110) 择优取向; 沉积电位越接近还原峰最大电流处, 膜的生长电荷效率越高, 薄膜结晶性也越好。

关键词: 热电材料薄膜; 碲化铋半导体; 电化学沉积

中图分类号: TB34 0472.7 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2007) 05 0014-04

热电材料是一种在固体状态下就可将热能与电能相互转换 (静态能量转换) 的材料。它既能做成微型半导体制冷器件, 解决计算机、航天、微电子器件等高集成领域制冷难题, 还能利用太阳能、低品位热能、汽车尾气等余热发电。热电发电器件具有体积小、重量轻、使用方便, 免维护的优点^[1-3]。1962 年, 美国首次将热电发电机应用于人造卫星提供动力源, 开始了无人维护的温差发电电站的新纪元。1999 年日本采用薄膜热电器件, 利用人体与环境间的温差实现了向手表供电^[3]。2004 年美国利用热电器件将汽车 600℃尾气的 18% 热能转化成电能^[4]。显示了大面积薄型和微型化热电转换器件的广泛应用前景。

热电薄膜材料的制备是高集成薄膜热电器件的关键。热电薄膜已有文献采用闪蒸 (Flash evaporation)^[5-6]、分子束外延^[7]、水热合成^[8]、金属有机化学气相沉积 (MOCVD)^[9-10] 以及溶剂热^[11-13] 等方法制备。这些方法一般采用加热并需要在高真空中进行, 对设备要求高。相比之下, 电化学方法沉积膜成本低, 速度快, 过程控制方便, 沉积面积大, 在大规模工业化薄膜和微型化器件制备中具有独特的优势。

目前碲化铋 (Bi_2Te_3) 系半导体化合物是常温附近应用最广泛的热电材料^[1]。

本文研究了 Bi_2Te_3 薄膜沉积过程的电化学特性, 并探讨了不同沉积电位对 Bi_2Te_3 膜生长效率、形貌和相结构的影响, 为制备更高性能的薄膜型热

电器件提供实验基础。

1 实验测试

原料使用分析纯 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、Te 粉和硝酸。 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 、Te 分别溶于 5 mol/L 的硝酸溶液, 稀释后配成 100 mL 的电镀溶液: 7.5 mmol/L Bi^{3+} + 10 mmol/L HTeO_2 + 1 mol/L HNO_3 。所有电化学沉积实验在室温下采用恒压 $V = -0.17$ V, 沉积时间 3 600 s。实验采用三电极体系, 工作电极为镀金单晶硅片, 工作面积为 1 cm², 辅助电极为铂网, 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)。电化学 $I-V$ 循环扫描实验中电位扫描速率为 10 mV · s⁻¹。实验电化学仪为荷兰 Eco Chemie B.V Utrecht 公司 PGSTAT30 型电化学工作站。

膜的形貌用电子扫描电镜 SEM (JEOL JSM-6330F) 观察, 相结构分析采用 X 射线衍射仪 (RIGAKU Dmax-III A) 确定, 成分分析用 ThermoNORAN 的 EDS 测定。

2 结果与讨论

2.1 Bi_2Te_3 薄膜电化学沉积特性

图 1 分别为纯 Bi^{3+} 溶液和纯 Te^{4+} 溶液的 $I-V$ 循环扫描。图中箭头为电位扫描进行的方向。纯 Bi^{3+} 和纯 Te^{4+} 溶液的 $I-V$ 曲线都呈现典型的沉积和溶解峰。纯 Bi 薄膜沉积和溶解的电位分别在 -

* 收稿日期: 2007-03-07

基金项目: 国家教育部留学回国人员科研启动基金资助项目

作者简介: 罗婷 (1981 年生), 女, 硕士; 通讯联系人: 洪澜; E-mail: honglan@mail.sysu.edu.cn

39 mV 和 61 mV, 电位差为 100 mV; 纯 Te 薄膜沉积和溶解的电位分别在 -133 mV 和 561 mV, 电位差为 694 mV。相对纯 Bi³⁺ 溶液, 纯 Te⁴⁺ 溶液不可逆性增加。

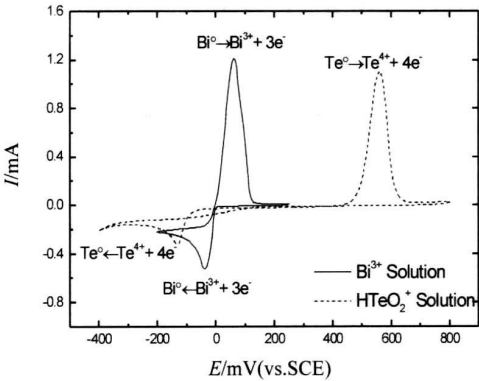


图 1 纯 Bi³⁺ 溶液 (实线) 和纯 Te⁴⁺ 溶液 (虚线) 的电流 - 电位 (I - V) 循环扫描曲线

Fig. 1 Cyclic Voltammograms of pure Bi³⁺ (—) and pure Te⁴⁺ (---) electrolytes

对 Bi³⁺ 和 Te⁴⁺ 的混合溶液进行 I - V 循环扫描, 其薄膜沉积和溶解过程均为两套峰叠加, 如图 2 实线所示。为了确定每套沉积峰分别对应的溶解峰, 选择适当扫描范围, 使 I - V 扫描时只有一个沉积峰和一个溶解峰, 如图 2 虚线所示。与文献^[14-15] 及图 1 纯 Bi³⁺ 和纯 Te⁴⁺ 溶液的 I - V 曲线对比, P¹ 对应于混合溶液中 Bi 的沉积 溶解电位, P² 对应于混合溶液中 Te 的沉积 溶解电位。两者的沉积电位差值比溶解电位差值小, 能在同一电位下实现共沉积。

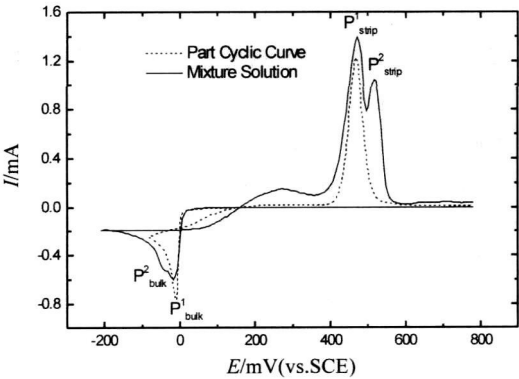


图 2 Bi³⁺ 和 Te⁴⁺ 混合溶液的 I - V 循环扫描曲线 (实线) 和分段扫描得到的曲线 (虚线) 电位扫描速率为 10 mV · s⁻¹

Fig. 2 Cyclic Voltammograms of solution of Te and Bi (—) and subsection cycle curves (CDD1)

图 3 (a) 为 Bi³⁺ 和 Te⁴⁺ 的混合溶液典型 I - V 循环曲线与电位扫描速率的关系。薄膜沉积峰电

位、溶解峰电位随扫描速率的增加而明显的变化, 沉积峰电位 (P_{bulk}) 降低, 溶解峰电位 (P_{strip}) 增高。溶解峰与沉积峰的电位差 ΔU_p (=P_{strip} - P_{bulk}) 均随扫描速率 ν (10 ≤ ν ≤ 110 mV / s) 提高而增大。膜沉积峰电流 i_p 的绝对值和扫描速率的平方根 ν^{1/2} 之间关系符合直线关系 (图 3 (b)), 满足典型的电化学沉积中溶液扩散控制生长过程。

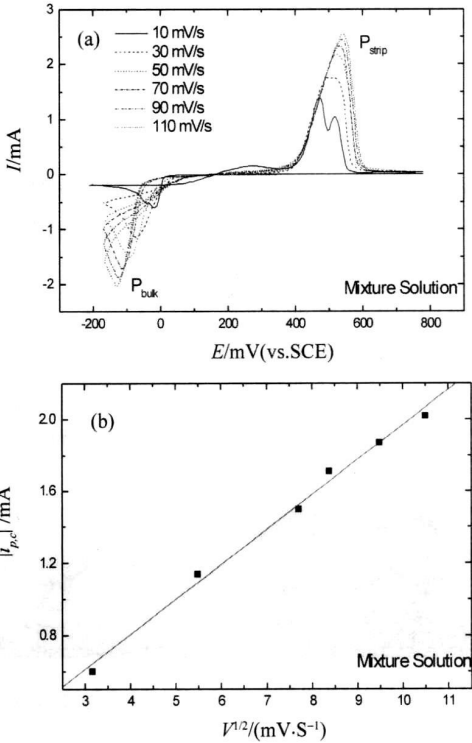


图 3 (a) 为不同扫描速率下得到的 I - V 循环曲线, 扫描速率分别为 10 30 50 70 90 110 mV s⁻¹。溶液为 Bi³⁺ 和 Te⁴⁺ 的混合溶液。(b) 薄膜沉积峰电流 i_p 绝对值与扫描速率平方根 ν^{1/2} 之间关系

Fig. 3 (a) Cyclic Voltammograms of solution of Te and Bi at scan rate of 10 30 50 70 90 and 110 mV · s⁻¹. (b) Deposition current i_p vs ν^{1/2}

2.2 不同沉积电位对 Bi₂Te₃ 薄膜的影响

不同的沉积电位, 对膜结构将产生影响。为此分别选择了对应沉积峰上三个典型电位沉积 Bi₂Te₃ 薄膜: C₁ = 60 mV, C₂ = 30 mV, C₃ = 5 mV; 分别对应沉积峰的起始电位、中间电位和最大电流时电位。

三个沉积电位生长的 Bi₂Te₃ 膜均具有平整致密的形貌, 如图 4 所示。但沉积电位越负, 沉积膜结晶性更好, 晶粒的形状除了约 1 μm 的针状晶粒外, 还增加了多面体等轴晶粒, 且数量随电位的负移增加。

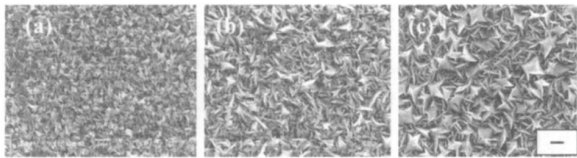


图 4 不同沉积电位得到的 Bi_2Te_3 膜的 SEM 形貌图, 沉积电位分别为: (a) $C_1=60\text{ mV}$, (b) $C_2=30\text{ mV}$, (c) $C_3=5\text{ mV}$. (图中标尺为 $1\text{ }\mu\text{m}$)

Fig. 4 SEM micrographs of Bi_2Te_3 films with different reduction potential: (a) $C_1=60\text{ mV}$, (b) $C_2=30\text{ mV}$, (c) $C_3=5\text{ mV}$ (scale bar: $1\text{ }\mu\text{m}$)

观察 Bi_2Te_3 沉积膜的侧面, 如图 5 所示, 膜为柱状晶结构, 厚度随电位的负移而增加, 由 $C_1=60\text{ mV}$ 时的 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 变为 $C_2=30\text{ mV}$ 的 $2.6\text{ }\mu\text{m}$, 以及 $C_3=5\text{ mV}$ 的 $2.85\text{ }\mu\text{m}$. 这是由于不同的沉积电位对应的电流密度不同. 电位 C_1 、 C_2 和 C_3 对应的沉积电流分别为 $I_1=-0.06\text{ mA}$, $I_2=-0.3\text{ mA}$, $I_3=-0.54\text{ mA}$, 电位越负其电流的绝对值越大, 单位时间内获得的电量越多, 沉积的膜越厚.

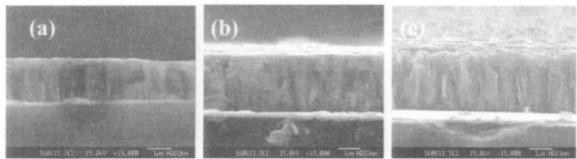


图 5 不同沉积电位得到的 Bi_2Te_3 膜的侧面 SEM 图, 沉积电位分别为: (a) $C_1=60\text{ mV}$, (b) $C_2=30\text{ mV}$, (c) $C_3=5\text{ mV}$ (图中标尺为 $1\text{ }\mu\text{m}$)

Fig. 5 SEM sideview of Bi_2Te_3 films with different reduction potential: (a) $C_1=60\text{ mV}$, (b) $C_2=30\text{ mV}$, (c) $C_3=5\text{ mV}$ (scale bar: $1\text{ }\mu\text{m}$)

X 射线衍射分析表明 (图 6 所示), 所有薄膜样品均为斜方六面体 (rhombohedral) 晶体结构 Bi_2Te_3 , 其中 (110) 面的衍射峰强度比其他峰大很多. 斜方六面体 Bi_2Te_3 的标准 PDF (15-0863) 卡中最强峰为 (015) 峰, (015) 峰与 (110) 峰的强度比为 4:1; 而本实验得到的沉积膜 (015) 峰与 (110) 峰的强度比仅为 0.05:1, 说明生长的 Bi_2Te_3 膜具有明显的 (110) 择优取向, 与侧面观察到很好的柱状晶结构相对应. EDS 分析表明更负电位沉积的膜 Te 含量增加, Bi 与 Te 的原子比更接近 2:3 的理想比例.

这些结果可以解释如下: Bi_2Te_3 溶液的 $I-V$ 曲线表明, Te^{4+} 离子的还原过程相对 Bi^{3+} 离子缓慢, 还原电位更负. 当选择高电位沉积时, 对应的

沉积电流密度的绝对值较小, Bi^{3+} 离子不能很好地沉积, Te^{4+} 离子沉积得更少, 因此膜的结晶性较差, 沉积效率也低. 电位越往负方向移动, 对应的沉积电流的绝对值越大, 越靠近 Bi^{3+} 和 Te^{4+} 离子共同的最佳还原电位, 二者均能很好地沉积, 从而提高了膜的生长效率, 膜的厚度增加.

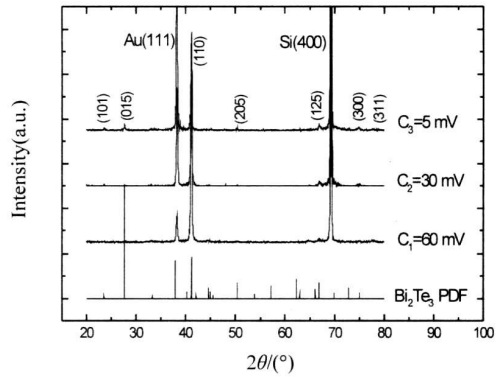


图 6 不同沉积电位得到的 Bi_2Te_3 膜的 XRD 图谱
Fig. 6 X-ray diffraction pattern of Bi_2Te_3 films with different reduction potential

3 结 论

本文研究了不同沉积电位下 Bi_2Te_3 薄膜的制备及不同沉积电位对沉积膜形貌、结晶性、电荷生长效率和相结构的影响. 通过以上研究和讨论, 可以得到以下结论:

(1) Te^{4+} 离子的氧化和还原过程相对 Bi^{3+} 离子缓慢, 还原电位更负, 氧化电位更正, 不可逆性增加. Bi_2Te_3 膜电化学沉积为溶液扩散控制生长过程.

(2) 选择越接近还原峰最大电流处的电位沉积薄膜, 其对应的沉积电流密度越大, 膜的生长电荷效率越高, 沉积的膜越厚, 结晶性也越好. 得到的样品均为斜方六面体 (rhombohedral) 晶体结构 Bi_2Te_3 薄膜, 具有明显的 (110) 择优取向, 为柱状晶结构, 薄膜表面致密平整, 为下一步制备高性能的薄膜型热电转换器件打下了很好的材料基础.

参考文献:

[1] 南策文. 热电材料及多场耦合效应[J]. 中国科学基金, 1999 13(4): 199-203.
[2] CORINNA W. Science news Online Sept 6 1997: 3.
[3] KISHIMOTO, NEMOTO H. Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source [C]. 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999: 301.

[4] 于军 徐桂英. 热电材料发展动态[J]. 材料导报, 2005 19(3): 28

[5] DAMODARA D. V. Structural and electrical properties of Bi₂(Te_{0.4}Sb_{0.6})₃ thin films[J]. Materials Chemistry and Physics 2000 62 68

[6] DAMODARA D V, MALLIK R C. Study of scattering of charge carriers in thin films of (Bi_{0.25} Sb_{0.75})₂Te₃ alloy with 2% excess Te[J]. Materials Research Bulletin 2002 37 1961.

[7] ZOU H, ROWE D M, WILLIAMS S G. Peltier effect in a co - evaporated Sb₂Te₃(P) - Bi₂Te₃(N) thin film thermocouple[J]. Thin Solid Films 2002 408 270

[8] ZHANG H T. Characterization of nanocrystalline bismuth telluride synthesized by a hydrothermal method[J]. Journal of Crystal Growth 2004 265 558

[9] GANIA, BOULOUZ A. MOCVD growth of Bi₂Te₃ layers using diethyl - tellurium as a precursor[J]. Thin Solid Films 1998 315 99.

[10] VENKATASUBRAMANIAN R, SIVOLA E. Thin - film thermoelectric devices with high room - temperature figure of merit[J]. Nature 2001 413 597.

[11] DENG Y, NAN C W. Organic - assisted growth of bismuth telluride nanocrystals[J]. Chemical Physics Letters 2003 374 410.

[12] ZHAO X B, JIX H. Effect of solvent on the microstructures of nano - structured Bi₂Te₃ prepared by solvothermal synthesis[J]. Journal of Alloys and Compounds 2004 368 349.

[13] 张艳华, 赵新兵. 纳米 Bi₂Te₃ 基热电材料最新研究进展[J]. 中国稀土学报, 2002 22(1): 104.

[14] PIERRE M, BOULANGER G, JEAN - MARIE LECUIRE D. Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth telluride films[J]. J Mater Chem, 1996 6(5): 773

[15] GOLDSMID H J. Thermoelectric Refrigeration[J]. New York Plenum 1964

Fabrication of Thermoelectric Material Bi₂Te₃ Films by Electrodeposition

LUO Ting^{1, 2}, HONG lan¹, REN Shan¹

(1. The Center for Nanotechnology Research, The State Key Laboratory of Optoelectronic Materials and Technologies, School of Physics and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;
2. Technical Centre, GCIScience & Technology Co., Ltd, Guangzhou 510310, China)

Abstract Semiconductor Bi₂Te₃ is a very important thermoelectric materials. High quality Bi₂Te₃ thin film plays a key role in the high-integrated, larger area thermoelectric devices. High quality Bi₂Te₃ semiconductor films were deposited by electrochemical method. The influences of electrodeposition parameters on the morphology, microstructure, crystal orientation and deposition efficiency of Bi₂Te₃ films were investigated. The electrochemical processes of pure Bi³⁺, pure Te⁴⁺ and their mixed solutions were compared through cyclic voltammogram experiments. SEM, EDS and XRD were used to characterize the morphology, composition and crystal structure of the films. Despite the different deposited potentials, all the as-grown Bi₂Te₃ films were rhombohedral crystal structure with [110] preferred orientation texture and with column grains. The more negative is the deposition potential, the greater the deposition current, and the deposited film is more thicker and has a better crystalline structure.

Key words thermoelectric film; bismuth tellurium semiconductor; electrodeposition