

掺杂 Bi 的 β -Cu₂Se 薄膜的微观结构与热电性能

周政旭, 陈雨, 宋贵宏*, 胡方, 吴玉胜*, 尤俊华

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870)

摘要: **目的** 探究在 β -Cu₂Se 薄膜中掺杂元素 Bi 对其组织结构及其热电性能的影响, 探求 Bi 元素对载流子传输过程和热电性能的影响规律, 为将来该类热电薄膜的研究和应用提供宝贵的经验。**方法** 使用粉末烧结制得 Cu-Bi-Se 合金靶材, 使用磁控溅射的方法在含有 SiO₂ 层的单晶 Si 衬底上制备了不同 Bi 含量的 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 热电薄膜。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱仪分别研究了沉积薄膜的 XRD 谱、表面与截面形貌以及元素含量与分布。利用 LSR-3 电阻率/塞贝克系统测量了沉积薄膜的 Seebeck 系数与电导率。利用霍尔试验测量了沉积薄膜的室温载流子浓度和迁移率。**结果** 沉积薄膜主要由单一的 β -Cu₂Se 相构成, 在 Bi 掺杂量最大为 1.07% (原子数分数) 的薄膜还含有非常少量的 α -Cu₂Se 相; 在 β -Cu₂Se 相薄膜中 Bi 的掺杂没有生成单质相而是替换点阵中的 Cu 而形成替位式固溶体。在沉积的 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜中, $([Bi]+[Cu])/[Se] > 2.0$ 且具有 p 型导电特征。随着温度的增加, 电导率降低而 Seebeck 系数增加, 彰显沉积薄膜的简并或半简并半导体的导电特性。当温度低于 225 °C 时, 沉积薄膜功率因子随 Bi 掺杂量的增加而增大; 当温度高于 225 °C 时, 掺杂量为 0.29% (原子数分数) 的薄膜具有最大的功率因子, 进一步增加 Bi 掺杂量, 沉积薄膜的功率因子却逐渐减小。**结论** 使用磁控溅射的方法可制备 β -Cu₂Se 薄膜, 掺杂适量的 Bi 可显著提高薄膜的功率因子。

关键词: 热电薄膜; β -Cu₂Se 薄膜; Bi 掺杂; Seebeck 系数; 载流子浓度

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)10-0278-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.10.023

Microstructure and Thermoelectric Properties of Bi-doped β -Cu₂Se Film

ZHOU Zheng-xu, CHEN Yu, SONG Gui-hong*, HU Fang, WU Yu-sheng*, YOU Jun-hua

(School of Materials Science and Technology, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

ABSTRACT: The Cu₂Se material has attracted more attentions in the field of thermoelectric materials due to its high figure of merit, "electronic crystal phonon liquid" structure, rich constituent elements in the crust, low price and other advantages. Compared with bulk material, the film with a nearly two-dimensional structure can effectively improve the Seebeck coefficient and reduce the thermal conductivity, showing excellent thermoelectric properties. At present, the main methods to improve the thermoelectric properties include element doping, composites containing nano-sized second phase, low dimensionalization, nano structure, etc. Element doping can modulate the carrier concentration and change the energy band structure, further modulating

收稿日期: 2022-09-05; 修订日期: 2023-02-22

Received: 2022-09-05; Revised: 2023-02-22

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51772193); 辽宁省“兴辽英才计划”项目 (XLYC2008014)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51772193); Supported by Liaoning Province "Xingliao Talents Program" (XLYC2008014)

引文格式: 周政旭, 陈雨, 宋贵宏, 等. 掺杂 Bi 的 β -Cu₂Se 薄膜的微观结构与热电性能[J]. 表面技术, 2023, 52(10): 278-286.

ZHOU Zheng-xu, CHEN Yu, SONG Gui-hong, et al. Microstructure and Thermoelectric Properties of Bi-doped β -Cu₂Se Film[J]. Surface Technology, 2023, 52(10): 278-286.

*通信作者 (Corresponding author)

the Seebeck coefficient and electrical conductivity. Therefore, element doping has been proved to be one of the most effective methods to improve the thermoelectric properties of materials. Bi has a larger atomic radius compared with Cu. This means that doping Bi may cause lattice distortion and more point defects in Cu₂Se lattice. At the same time, phonons are scattered in transmission due to mass fluctuation and periodic stress field destruction due to Bi doping, thus reducing the thermal conductivity. Thus, Bi doping helps to improve the thermoelectric performance of materials. In this work, The β -Cu_{2-x}Bi_xSe thermoelectric films with different Bi contents were prepared by magnetron sputtering on single crystal Si substrate containing SiO₂ layer with high vacuum powder sintered Cu-Bi-Se alloy target. The phase composition of deposited films was determined by XRD patterns and the surface and cross-sectional morphology of deposited films was observed by SEM. The content and distribution of the constituent elements were measured and analyzed by EDS. The Seebeck coefficient and electrical conductivity of deposited films were measured by LSR-3 resistivity and Seebeck system. The carrier concentration and mobility of deposited films at room temperature were measured by Hall experiments. The results showed that deposited films were mainly composed of single β -Cu₂Se phase at room temperature. The films with the maximum Bi doping amount of 1.07at.% also contained very small amount of α -Cu₂Se phase and β -Cu₂Se phase. Cu atom in β -Cu₂Se lattice was substituted by Bi atom and (Cu,Bi)₂Se solid solution formed in the deposited films. The deposited β -Cu_{2-x}Bi_xSe films with $([Bi]+[Cu])/[Se]>2.0$ possessed p-typed conductive characteristics. In the range of measured temperature from 25 to 395 °C, the electrical conductivity decreased and the Seebeck coefficient increased with increasing measured temperature, showing the conductive properties of degenerate or semi-degenerate semiconductors. The carrier concentration and electrical conductivity decreased, but the mobility and Seebeck coefficient increased with increasing Bi content in deposited films at room temperature. The power factor of the Bi-doped films was higher than that of the films without Bi. The power factor of the deposited film increased with Bi content increasing to 225 °C. Above 225 °C, the film with doping amount of 0.29at.% Bi had the highest power factor and the power factor of deposited film decreased gradually with further increasing Bi content. The power factor of β -Cu₂Se film can be significantly enhanced by doping a proper amount of Bi in films.

KEY WORDS: thermoelectric material; β -Cu₂Se film; doping Bi; Seebeck coefficient; carrier concentration

热电材料可以实现热能与电能的互相转换, 在作为发电与制冷设备领域中受到了越来越多的关注。作为器件, 具有工作时无噪音、环保、占用空间小等优点, 在处理废热、半导体制冷、医学等方面具有巨大的应用前景^[1-4]。无量纲的热电优值 ($Z_T=S^2\sigma T/\kappa$) 或功率因子 ($P_F=S^2\sigma$) 可以对热电材料的转换效率进行表征, 其中 S 、 σ 、 T 、 κ 分别为材料的塞贝克 (Seebeck) 系数、电导率、工作温度与热导率。然而, 上述参量相互耦合, S 值增加常常伴随 σ 值减小, σ 值增加又伴随 κ 值增加。因此, 想要使用传统工艺提高材料的功率因子与热电优值较为困难。目前有效提高材料热电性能的方法有元素掺杂、低维化、结构纳米化和纳米第二相复合等。元素掺杂可以改变材料的能带结构, 调节载流子浓度进而改变热电性能^[5-7]; 添加纳米第二相复合或纳米化可增加声子在晶界与相界的散射强度, 从而使热导率大大降低。常见的低维化有超晶格薄膜、纳米片、纳米丝、纳米线或添加量子点第二相等, 与块体材料相比, 具有低维化的薄膜阻碍了载流子的运动, 产生量子尺寸效应从而获得更高的 Seebeck 系数^[8-9]。元素掺杂因其具有高效简便等优点被认为是提升材料热电性能的最有效方式之一。

对于中、低温热电材料, 目前商业化的 Bi₂Te₃ 基材料 Z_T 值不是很高, 并且由于 Te 元素在地球上丰

度低且价格昂贵, 导致其在应用上受到一定的限制。因此, 现阶段研究人员正在寻找无毒无害、低成本的材料来代替 Bi₂Te₃ 材料。Cu₂Se 材料具有“电子晶体-声子液体”的特殊结构, 即具有较好的电传输特性(高电导率)和低热导率的特点, 并且其组成元素地壳中含量丰富、价格低廉, 被认为是最有发展潜能的热电材料之一^[10-11]。Cu₂Se 材料以 α 与 β 两种形式存在, 当温度较低时是以具有单斜结构 α 相的形式存在, 当温度上升到 400 K 左右时, 会发生从 α 到 β 的相变, 转变为具有反萤石结构的 β 相(空间群 $F-43m$)^[12-13]。对于 β -Cu₂Se 相点阵, Se²⁻形成面心结构的刚性骨架, Cu⁺占据间隙位置。Cu⁺可以无序地在四面体间隙中自由移动, 同时少量 Cu⁺也可以通过四面体间隙到三角形间隙再到四面体间隙自由运动, 表现出类液体的行为。然而, 随着这种类似液体的行为以及 Se 的蒸发使得 Cu₂Se 在化学上不稳定^[14]。据报道, 通过引入晶格畸变可以阻碍 Cu⁺在 β -Cu₂Se 的迁移, 可以部分缓解这种不稳定性^[15]。关于化学元素掺杂 Cu₂Se 相材料的研究, 科研人员进行了大量的研究^[16]。Peng 等^[17]使用活化与等离子烧结的工艺分别掺杂 Fe、Ni、Mn、In、Zn 和 Sm, 结果显示, 掺杂元素都以固溶体形式存在, 除了 In 外, 其他掺杂样品的 Seebeck 系数与电阻率均低于未掺杂薄膜, 但功率因子都有增加。Zhu

等^[18]使用水热法掺杂 K, 结果显示, K 替换 Cu_2Se 点阵中的 Cu 位并形成 $\text{Cu}_{2-x}\text{K}_x\text{Se}$ 固溶体, 随 K 含量增加, 材料的电阻率与 Seebeck 系数都增加, 而掺杂后的热导率减小, 其热电优值增加。Kim 等^[19]使用热压烧结法制备掺杂 Al、Ga 和 In 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, 3 种元素都替换 Cu_2Se 点阵中的 Cu 位并形成 $\text{Cu}_{1.94}\text{A}_{0.02}\text{Se}$ 固溶体 (A=Al、Ga 和 In), 在 3 种掺杂材料中, 掺杂 In 的 Cu_2Se 材料的热电优值最大。Wang 等^[20]制备掺杂 Mn 的 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相薄膜显示, Mn 掺杂形成替位式固溶体, 随 Mn 含量增加, 电阻率和 Seebeck 系数都增加, 适当 Mn 掺杂量的 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相薄膜具有最高的功率因子。Hu 等^[21]使用水热和热压的方法制备掺杂 Li 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, Li 替换 Cu_2Se 点阵中的 Cu 位并形成 $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{Se}$ 固溶体, 随着 Li 含量的增多, 材料的 Seebeck 系数与电阻率均增大, 功率因子也是有相同的趋势。Liao 等^[22]使用放电等离子体烧结 (SPS) 方法制备掺杂 Bi 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, Bi 替换 Cu_2Se 点阵中的 Cu 位并形成 $\text{Cu}_{2-3x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 固溶体, 具有适当 Bi 含量的 $\text{Cu}_{2-3x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 材料获得最高功率因子。Bailey 等^[23]采用热压熔化、退火和 SPS 制备掺杂 Sn 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, 掺杂的 Sn 元素室温下形成 SnSe 第二相, 而在 473 K 以上形成 $\text{Cu}_{2(1-x)}\text{Sn}_x\text{Se}$ 固溶体, 材料的电导率随掺杂量的增加而增加, Seebeck 系数则呈减小的趋势, 但功率因子增加。Song 等^[24]使用磁控溅射的方法制备了掺 Ag 的 Cu_2Se 薄膜, 结果表明, Ag 没有进入 Cu_2Se 相点阵中而是形成了 CuAgSe 第二相, Seebeck 系数随 Ag 含量的增多而增大, 电阻率也是相同的趋势, 最终导致功率因子增大。上面的金属元素掺杂表明, 金属掺杂元素大部分都替换 Cu_2Se 点阵中的 Cu^+ 而形成替位式固溶体, 也有一部分金属原子形成第二相。但是, 以上所有掺杂都会增加材料的功率因子, 降低热导率进而获得较高的热电优值。Kim 等^[25]采用 SPS 方法制备掺杂 Cl 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, 在 Cl 含量较低时, Cl 替换 Cu_2Se 点阵中的 Se 位形成 $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{Cl}_x$ 固溶体; 在 Cl 含量较高时, 部分 Cl 析出并形成 CuCl 第二相; 材料的电导率随 Cl 含量的增多而增大, 而 Seebeck 则呈相反的趋势, 在适当 Cl 含量下功率因子达最大。Zhao 等^[26]使用高温熔化与长时间退火工艺相结合的方法制备掺杂 S 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, S 替换 Cu_2Se 点阵中的 Se 位置形成 $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ 固溶体, 材料的电阻率与 Seebeck 系数都有所增加, 适当 S 含量时功率因子最大。Zhu 等^[27]使用 SPS 法制备掺杂 Te 的 Cu_2Se 材料, 结果显示, Te 替换 Cu_2Se 点阵中的 Se 位置形成 $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ 固溶体, 材料的电阻率与 Seebeck 系数都有所增加, 在适当 Te 含量下功率因子最大。上面的非金属元素掺杂表明, 在含量较低时, 非金属元素都是替换 Cu_2Se 点阵中的 Se 位置, 形成固溶体; 在含量较高时, 掺杂

元素部分析出, 形成第二相。无论是形成固溶体还是第二相, 都对载流子的传输产生散射作用, 尽管使电阻率增加, 但有利于增加材料的 Seebeck 系数和降低热导率, 进而有利于改善材料的热电性能。

与块体材料相比, 具有低维化 (近似二维结构) 的薄膜可以有效提高材料的 Seebeck 系数, 降低热导率进而表现出较高的热电性能。此外, 薄膜材料的生长工艺更加契合半导体的生产工艺, 从应用上看具有很大的优势。Bi 是一种重金属元素, 并且具有比 Cu 更大的原子半径和原子质量 (Bi: 0.163 nm, 208.98; Cu: 0.128 nm, 63.5), 这表明掺杂 Bi 可能会产生晶格畸变使 Cu_2Se 具有更多的点缺陷, 同时质量起伏与应力场周期性的破坏, 对声子的传输具有散射作用, 从而降低热导率。虽然掺杂 Bi 的 Cu_2Se 块体材料文献尚有报道, 但在薄膜状态的 Bi 掺杂研究还需深入探讨。特别是, 利用磁控溅射生长的 Cu_2Se 薄膜, 是在低气压和非平衡条件下生长, 它与平衡状态下形成的块体 Cu_2Se 材料结构上有很大的差别。本文通过磁控溅射法制备不同 Bi 含量的 $\beta\text{-Cu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 薄膜, 研究不同 Bi 掺杂量对薄膜的微观组成和热电性能的影响, 这对以后研究高热电性能 Cu-Se 基薄膜的掺杂问题提供了宝贵的数据与经验。

1 试验

1.1 方法

使用高真空磁控溅射设备 (型号为 JGP350) 沉积 $\beta\text{-Cu}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 薄膜并选用具有绝缘氧化层的 SiO_2 的单晶 Si(100) 作为衬底, 厚度为 0.05 mm。试验开始前, 先将硅片清洗干净, 具体操作为: 将硅片放入装有无水乙醇的烧杯中并使用装有丙酮的超声清洗机 (型号为 PS-20) 进行超声清洗, 清洗后吹干并固定在腔室内。使用 Cu 粉、Bi 粉、Se 粉 (纯度为 99.99%, 200 目) 根据 $\text{Cu}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ ($x=0.01$ 、0.02、0.03、0.04) 的化学质量比进行称量并混合均匀; 将混合后的粉末放入模具中并使用粉末压片机 (型号为 HY-30) 压制成 Cu-Bi-Se 圆片, 条件为压力 30 MPa, 时间 5 min, 将圆片真空烧结后得到 $\text{Cu}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 合金靶材。溅射时靶材与衬底应保持 60 mm 的距离。试验时, 先将腔体抽真空至 4×10^{-4} Pa 随后通入 Ar 气, 并保持气体流量为 35 mL/min, 压强保持为 1 Pa, 使用直流电源进行溅射, 功率为 60 W, 时间为 45 min。

1.2 结构和性能表征

使用 Cu-K α 射线 (型号为 XRD-7000) 以 $10^\circ \sim 90^\circ$, 步长为 $8^\circ/\text{min}$ 的条件对掺杂 Bi 的 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 薄膜进行晶体结构和相组成的表征。使用扫描电镜 (型号为 S-3400N) 对掺杂 Bi 的 Cu_2Se 沉积薄膜的形貌进行表征, 薄膜组成元素的种类、含量与分布情况则由电镜

附带的能谱仪测量。 Cu-Bi-Se 沉积薄膜的热电性能使用 LSR-3 热电测试仪 (Seebeck/电阻率测试系统) 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 至 $395\text{ }^{\circ}\text{C}$ 间测量, 测量前将测量室抽真空至 $9.9\times 10^{-2}\text{ Pa}$, 并充入 He 气。利用霍尔测试系统 (型号 Accent HL 5500) 测量沉积薄膜的霍尔系数和电阻率, 并利用公式 $n_{\text{H}}=1/(eR_{\text{H}})$ 与 $\mu=1/(n_{\text{H}}e\rho)$ 计算载流子浓度 (n_{H}) 与载流子迁移率 (μ), 式中 R_{H} 与 ρ 分别表示霍尔系数和电阻率, e 为基本电荷电量。

2 结果与讨论

2.1 沉积 Cu-Se 薄膜的化学成分

表 1 是根据能量分散谱 (EDS) 测定的沉积薄膜化学成分与元素含量。检测时发现, 除 Bi、Cu、Se 元素外, 还含有少量的 O 元素, 它可能是在测量前样品表面吸附的 O 或水气造成的。因此, 在计算薄膜成分以及计算元素含量比率时没有包括 O 元素含量。对纯 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相点阵来说, Cu 与 Se 的理想原子比应为 2 : 1。由表 1 可见, 当 Bi 的原子数分数由 0% 增加到 1.07% 时, Cu 含量略有增加而 Se 含量显著减小, Cu 与 Se 原子比率 $[\text{Cu}]/[\text{Se}]$ 和 Bi+Cu 与 Se 的原子比率 $([\text{Bi}]+[\text{Cu}])/[\text{Se}]$ 比率都显著增加, 且比率都超过了 2.0。后面的 XRD 谱证明, 除了 Bi 含量较高样品 S5 含有少量 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相外, 所有沉积 Cu-Se 薄膜都仅仅含有单一的 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相。 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 点阵具有反萤石结构, Se^{2-} 占据面心立方点阵位置; Cu^+ 主要占据四面体 8 (c) 间隙位置; Cu^+ 占据三角形 32 (f) 间隙位置的几率随着 Cu 含量或温度的增加而加大^[28]。理论上说, $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 点阵中所有间隙的总数 (四面体 8(c) 间隙位置+三角形 32 (f) 间隙位置) 是理想 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 点阵中 Cu 原子数 (四面体 8 (c) 间隙位置) 的 5 倍。 Cu^+ 可以占据四面体 8 (c) 间隙位置, 也有占据三角

型 32(f) 间隙位置的几率, 没有被占据的间隙位置便形成空位^[29]。因此, 在 Cu 和 Se 原子比率 $[\text{Cu}]/[\text{Se}]$ 大于理想比例 2.0 的情况下, $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相薄膜中可能存在富 Cu 的情况。由表 1 可以看出, 随着 Bi 的增加, Cu 与 Se 的含量发生变化, 后面 XRD 显示没有金属 Bi 和其他 Bi 的化合物相存在, 这暗示 Bi 进入到 Cu-Se 点阵中形成固溶体。

为了探究各元素在薄膜中的分布情况, 使用扫描电镜 (SEM) 附带的能谱分析仪对掺杂 Bi 原子数分数为 1.07% 的样品 (S5) 进行了 Se、Cu、Bi 元素的面扫描。图 1a 为样品 (S5) 的表面形貌, b~d 分别为 Se、Cu 与 Bi 元素的面扫描图像。由图 1 可以看出, Se、Cu 与 Bi 元素在样品中均匀分布, 没有产生富集区域。这暗示沉积薄膜的各元素都是均匀分布的。

2.2 沉积 Cu-Se 薄膜的物相分析

为了确定 Cu-Se 薄膜中的物相组成进行了 XRD 测试, 结果如图 2 所示。图 2a 是使用磁控溅射法制备掺杂不同 Bi 含量的 Cu-Se 沉积薄膜的 XRD 图谱。经 Jade 对比后发现, 图 2a 中出现的衍射峰分别对应于标准卡片中具有 $F\text{-}43m$ 结构的 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相 (JCPDS 29-0575) 中的 (111)、(200)、(220)、(311) 晶面, 而 (200) 晶面的衍射峰强度非常小, 几乎观察不到。对 Bi 原子数分数为 1.07% 的薄膜, 在 2θ 为 13.008° 时观察到具有 $P42/n$ 结构的 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相, 但该衍射峰强度很低。从图中可以观察到无论是否掺杂, 薄膜只以 Cu_2Se 相的形式存在, 没有其他单质与化合物的衍射峰; Bi 的加入并没有改变 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 的结构, 这说明 Bi 已经完全融入到 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 点阵中。对于 Bi 含量较高的薄膜, 除了 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相以外, 还含有少量的 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相。图 2b 为沉积薄膜 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相 (111) 晶面衍射峰的局部放大图, 经与未掺杂薄膜相比较后发现, 掺杂后的

表 1 不同 Bi 含量 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 沉积薄膜化学成分
Tab.1 Chemical composition of deposited $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ film with different Bi contents

Sample	Bi/at. %	Cu/at. %	Se/at. %	$[\text{Cu}]/[\text{Se}]$	$([\text{Cu}]+[\text{Bi}])/[\text{Se}]$
S1	0	69.20 ± 0.46	30.80 ± 0.46	2.24	2.24
S2	0.29 ± 0.03	69.48 ± 0.83	30.23 ± 0.81	2.29	2.31
S3	0.52 ± 0.04	70.54 ± 0.86	28.94 ± 0.85	2.43	2.46
S4	0.79 ± 0.08	71.16 ± 1.04	28.05 ± 0.96	2.53	2.57
S5	1.07 ± 0.04	71.44 ± 0.62	27.49 ± 0.59	2.59	2.64

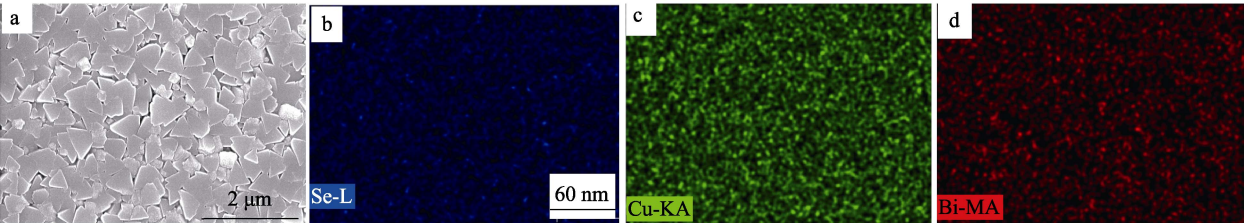


图 1 Bi 原子数分数为 1.07% 样品的 SEM 形貌 (a) 和元素的面扫描 (b~d)
Fig.1 SEM image and element mapping of sample with 1.07at. % Bi

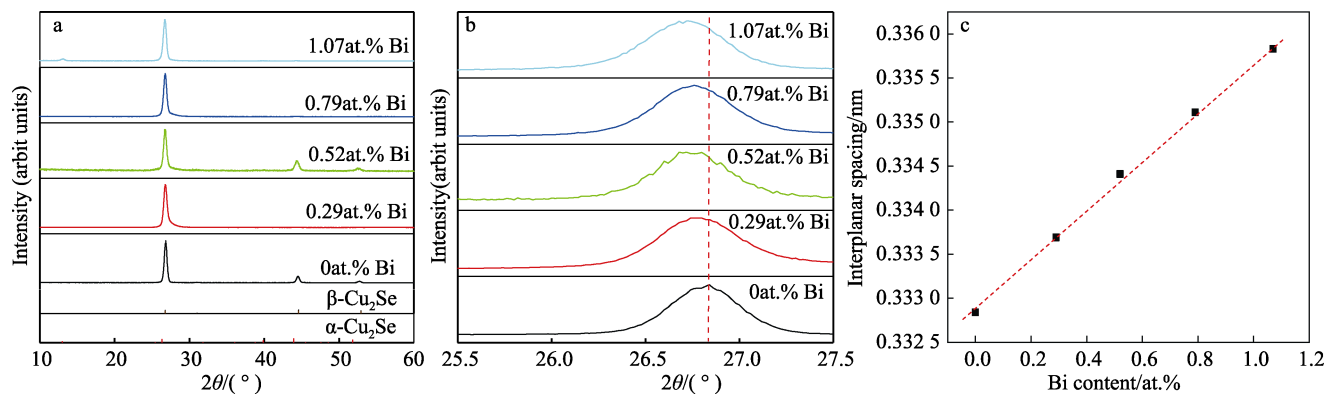


图2 不同 Bi 含量沉积 Cu-Se 薄膜的 XRD 图谱 (a); β -Cu₂Se 薄膜(111)晶面局部放大 XRD 图谱 (b); (111)晶面间距 d 随 Bi 含量变化关系 (c)

Fig.2 XRD patterns of deposited Cu-Se films with different Bi contents (a); locally amplified XRD patterns of the (111) plane of β -Cu₂Se phase (b); interplanar spacing d versus Bi content (c)

β -Cu₂Se 相在(111)晶面向左(小角度)偏移,这说明 Bi 元素进入到 β -Cu₂Se 点阵中形成固溶体。Cu 与 Bi 的离子半径分别为 0.060 nm (Cu⁺)、0.103 nm (Bi³⁺)^[22], Bi 掺杂替换点阵中 Cu 原子后,材料会发生晶格膨胀,这就导致了 d_{hkl} (晶面间距)的变大,由 $2d_{hkl}\sin\theta=n\lambda$ 可知, d_{hkl} 增大, θ 变小,导致衍射峰向小角度的方向偏移。这与图 2b 的试验结果一致。取 $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 可计算出薄膜的晶面间距 d_{hkl} , Bi 原子数分数为 0%、0.29%、0.52%、0.79%与 1.07%的薄膜,其(111)晶面间距分别对应为 0.332 84、0.333 69、0.334 41、0.335 51、0.335 83 nm。由布拉格方程绘制了(111)晶面间距 d_{hkl} 随 Bi 含量变化得关系曲线如图 2c 所示。从图 2c 中可以看出,晶面间距 d_{hkl} 随 Bi 含量的增加呈近似线性增大的趋势,这意味晶格常数 a 也增大,并且也是近似线性变化关系,这可以说明在 β -Cu₂Se 结构中, Bi 原子替换了点阵中的 Cu 原子,形成 Cu_{2-x}Bi_xSe 替位固溶体,而不是形成间隙固溶体。晶面间距 d_{hkl} 近似

线性增大也表明掺杂 Bi 后晶格是膨胀的而不是收缩的,这也暗示着在 $([\text{Cu}]+[\text{Bi}])/[\text{Se}]>2.0$ 情况下, β -Cu₂Se 点阵是富 Cu 而不是缺 Se。一般认为,在 β -Cu₂Se 点阵中 Cu 占据三角形间隙 (32f) 的几率随温度升高或 Cu 含量的增加而加大^[28]。

2.3 沉积 β -Cu₂Se 薄膜的表面和横截面形貌

图 3 为使用 SEM 观察不同沉积 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜的表面形貌。由图 3 可知,所有薄膜均由大小与形状不同的块状颗粒所组成,且各颗粒间排列紧密。这些致密的晶粒和丰富的晶界可以对载流子传输和声子运动产生散射。由于受到晶界散射,载流子迁移率下降和热传递受到抑制从而导致热导率降低。未掺杂薄膜的微观表面略微凹凸不平,且颗粒表面大多为八面体或四面体状,并且颗粒尺寸在 2 μm 以内。与未掺杂薄膜相比,掺杂 Bi 的薄膜微观表面较为平整,表面大多为三角形状,并且晶粒尺寸在 1 μm 以内。

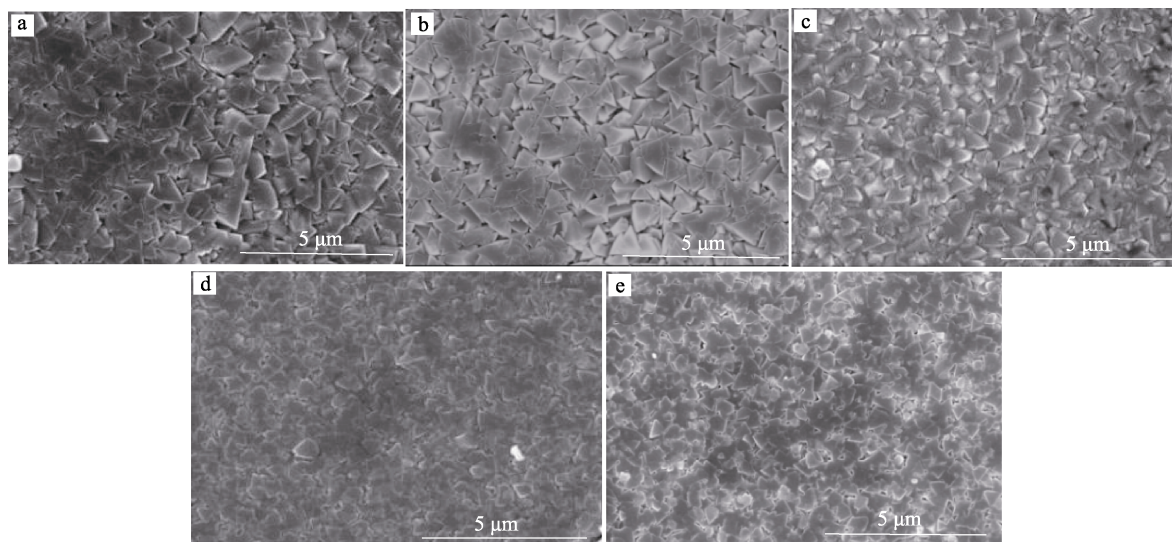


图3 掺杂不同 Bi 含量的 β -Cu₂Se 薄膜表面形貌
Fig.3 Surface morphology of deposited β -Cu₂Se films with different Bi contents (at.%)

晶粒尺寸随掺杂量的升高呈现逐渐减小的趋势。在溅射功率相同的条件下, 薄膜的生长温度也近似相同, 所以生长温度对晶粒大小的影响可以忽略不计。晶粒尺寸逐渐细化可能是因为随着 Bi 含量的增加, Bi 进入到 Cu-Se 点阵中形成固溶体, 这会阻碍界面的迁移, 且掺杂量越多阻碍程度越大, 这就导致了晶粒的细化。

图 4 为沉积 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜的截面形貌。由图 4 可见, 所有膜与衬底接触良好, 没有出现明显的脱落现象, 这说明沉积薄膜在 SiO₂/Si/SiO₂ 衬底上具有较好的附着力。同时可以发现, 薄膜在衬底上呈现柱

状晶生长和晶粒间吞并生长的特征。其原因可能是, 在薄膜生长过程中, 来自同方向的靶材溅射原子首先吸附到温度较低的衬底上, 随后做有限的扩散运动并成为稳定的晶核。由于具有较大的过冷度, 会形成大量的稳定晶核, 各晶核竞争生长成为独立的晶粒。随着沉积过程的进行, 沉积粒子会不断轰击薄膜表面引起温度的升高从而增强原子的扩散能力, 除各晶粒相互沿厚度方向竞争生成外, 并通过晶粒间的合并形成粗大的柱状晶, 最后形成连续的薄膜。未掺杂的薄膜较薄, 约为 1.7 μm ; 所有掺杂薄膜的厚度相对较厚且各薄膜厚度差异较小, 都在 2.1~2.5 μm 范围内。

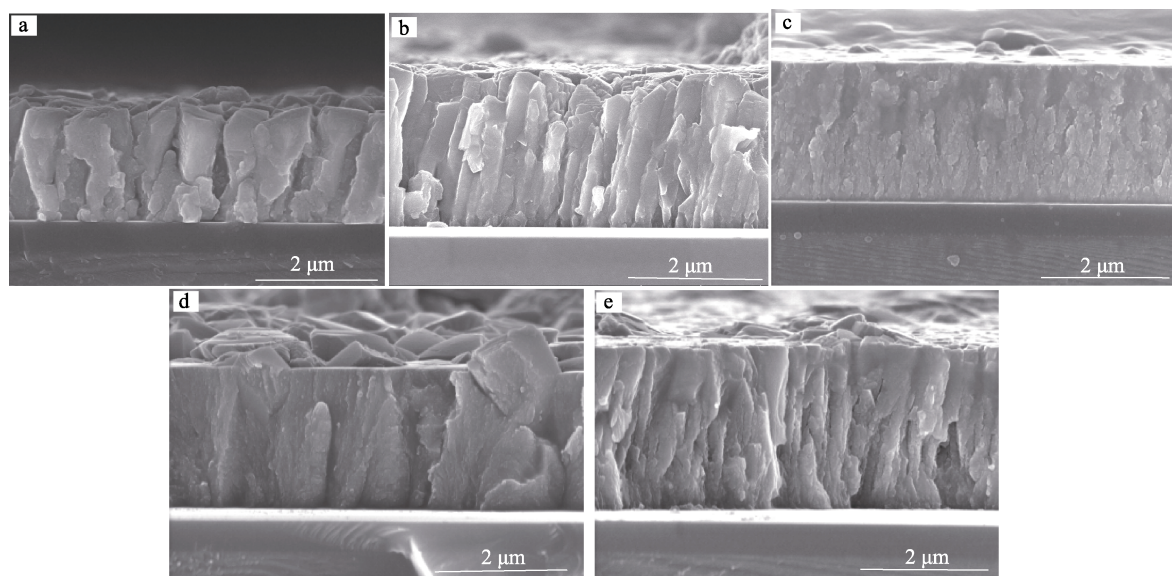


图 4 掺杂不同 Bi 含量的 β -Cu₂Se 薄膜截面形貌

Fig.4 Cross-sectional morphology of deposited β -Cu₂Se films with different Bi contents (at.%)

2.4 沉积薄膜的室温载流子浓度与迁移率

图 5 为室温下沉积 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜载流子浓度与迁移率随 Bi 含量的变化关系曲线。由图 5 可知, Bi 原子数分数从 0% 增加到 1.07% 时, 薄膜的载流子浓度从 $9.39 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 降低到 $1.32 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 载流子迁移率从 $10.78 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 增加到 $119.39 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 。图 2 的 XRD 谱显示, Bi 原子数分数为 1.07% 的薄膜含有少量 α -Cu₂Se 相, 这对薄膜的载流子浓度和迁移率有影响。Li 等^[30]研究表明, 与 β -Cu₂Se 相比较, α -Cu₂Se 相的载流子浓度低而迁移率高。细心观察图 5 还发现, 从趋势看, S5 样品存在载流子浓度略低而迁移率略高的现象, 这个现象是薄膜中含有少量 α -Cu₂Se 相引起的。不过, 由于随 Bi 含量增加, 在载流子浓度减小而迁移率增加这个趋势掩盖了上面微小的变化。沉积薄膜霍尔系数为正值与后面测得的 Seebeck 系数也为正值可以表明, 沉积的 Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜具有 p 型导电特征, 多数载流子为空穴。对于理想未掺杂的 β -Cu₂Se 点阵, 空穴来源于点阵的阳离子 (Cu^+) 缺位, 所以, 纯 β -Cu₂Se 相材料常常出现 Cu 和 Se 的原子比率 $[\text{Cu}]/[\text{Se}] < 2$ 的情况。由文献[22]可知, Bi

原子进入点阵, 以 +3 价的形式替换点阵的 Cu^+ 。Bi³⁺ 替代 β -Cu₂Se 点阵中 Cu^+ 可以提供更多的价电子, 将会中和掉 β -Cu₂Se 中的一部分空穴, 从而使得空穴浓度下降, 即 Bi 的掺杂会使材料的载流子浓度将低。另一方面, 由于杂质离子对载流子的散射机制使载流子迁移率降低。一般认为, 当杂质离子增多, 其对载流子的散射能力越强, 阻碍了载流子的运动进而降低迁移率, 但这与试验结果相反。出现这种结果的原因可能与空穴浓度降低有关。掺杂产生的多余电子会中和部分空穴, 导致空穴数量的减少。这意味着, 点阵中电场周期性的破坏得到部分修复, 这会减少载流子传播时被散射的几率。由于电场周期性的恢复正作用大于杂质离子的负作用, 上述两种作用的最终结果, 造成载流子迁移率随掺杂 Bi 离子的增多而显著增加。

从表 1 沉积薄膜的元素含量看, Cu 的含量是过剩的, 即 $[\text{Cu}]/[\text{Se}]$ 和 $([\text{Cu}]+[\text{Bi}])/[\text{Se}]$ 都大于 2.0, 这暗示点阵中应该不会出现过多的 Cu 缺位。然而, 试验证明, 富 Cu 下的 β -Cu₂Se 薄膜仍然具有 p 型导电特征。为什么在富 Cu 的 β -Cu₂Se 相薄膜中仍然会出现 Cu 缺位? 目前不是很清楚, 还需要进一步研究。由

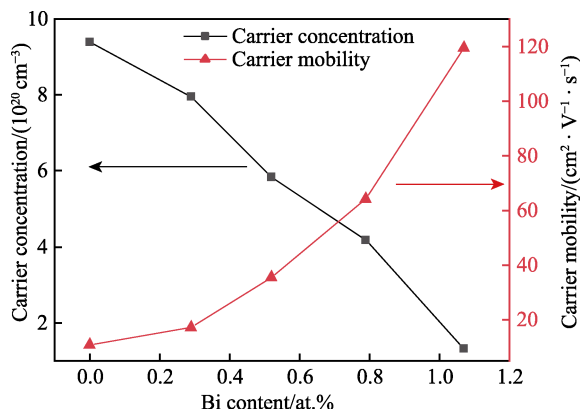


图5 沉积薄膜的载流子浓度和迁移率与Bi含量的关系。

Fig.5 Carrier concentration and mobility of the deposited film versus Bi content

表1可见,随Bi掺杂量的增加,[Cu]/[Se]比率也在增加,这可能有利于减少点阵的Cu缺位,对降低沉积薄膜的空穴浓度也有贡献。上述现象也意味着,Bi的掺杂,会造成晶格畸变,对于稳定点阵和减少Cu缺位非常有利,这与文献[15]的观点是一致的。

2.5 沉积薄膜的电导率

为了确定沉积 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 薄膜的电导率与温度的关系,进行了测试并绘制了曲线如图6a所示。由图6a可知,在25~395℃测量范围内,随着温度的升高,所有薄膜的电导率均呈下降趋势,这表明所制备的 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 薄膜具有简并或半简并半导体特性。Li等^[30]的研究表明,含有 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相薄膜的电阻率和Seebeck系数比 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ 相薄膜的高。细心观察图6a的Bi原子数分数为1.07%样品(S5)发现,该样品在低于100℃时,从趋势看,电导率略微偏低,这可能是该样品含有少量 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相造成的;高于100℃,沉积薄膜中的 $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ 相转变成 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ 相,电导率的变化趋势与其他样品一致。晶格的振动强度随温度的升高而加剧,载流子传输受声子散射的

几率加大,则迁移率降低;然而,在温度变化不是很大的情况下,载流子浓度几乎保持不变,根据电导率 $\sigma = pe\mu_p$ (式中 p 、 e 和 μ_p 分别为空穴浓度、基本电荷量和迁移率)可知,电导率随迁移率的减小而减小。对于掺杂量较小的薄膜,其电导率在300℃后急剧下降。图6b是沉积薄膜室温电导率与Bi含量的关系。在整个Bi掺杂量的范围内,掺杂后材料的电导率明显减小且低于未掺杂薄膜,且掺杂后的电导率随Bi含量的增多而减小。电导率随Bi掺杂量的增大而减小的原因可能为:Bi元素是施主掺杂,而沉积的 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 薄膜又具有p型半导体特征,电子与空穴的复合作用使得掺杂造成薄膜的空穴载流子浓度降低,虽然图5中的迁移率升高,但载流子浓度降低的作用大于迁移率增加的作用,二者竞争的结果使沉积薄膜电导率减小。掺杂Bi原子数分数为1.07%薄膜具有最小的电导率,在377℃该薄膜最小的电导率为 $1.16 \times 10^5 \text{ S/m}$ 。

2.6 沉积薄膜的Seebeck系数

为了确定沉积 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 薄膜的Seebeck系数与温度的关系,进行了测试并绘制了曲线如图7a所示。从图可以看出,所有薄膜的Seebeck系数均为正值,这表明所制备的薄膜具有p型导电特性,主要载流子是空穴。在25~395℃范围内 $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Se}$ 的Seebeck系数随温度的升高而增大;薄膜的Seebeck系数可用公式(1)表达^[31]。

$$S = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B}{e} k_B T \left[\frac{1}{p} \frac{dp(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{dE} \right] \quad (1)$$

式中: S 为Seebeck系数; k_B 为玻尔兹曼常数; $p(E)$ 为载流子浓度; $\mu(E)$ 为载流子迁移率; e 为基本电荷电量; T 为工作温度。由式(1)可以看出, S 与 $p(E)$ 和 $\mu(E)$ 成反比的关系。与电导率相似,随测试温度增加,由于声子的散射,载流子的迁移率 $\mu(E)$ 减小,而在温度变化不大的范围内, $p(E)$ 认为变化不大,则

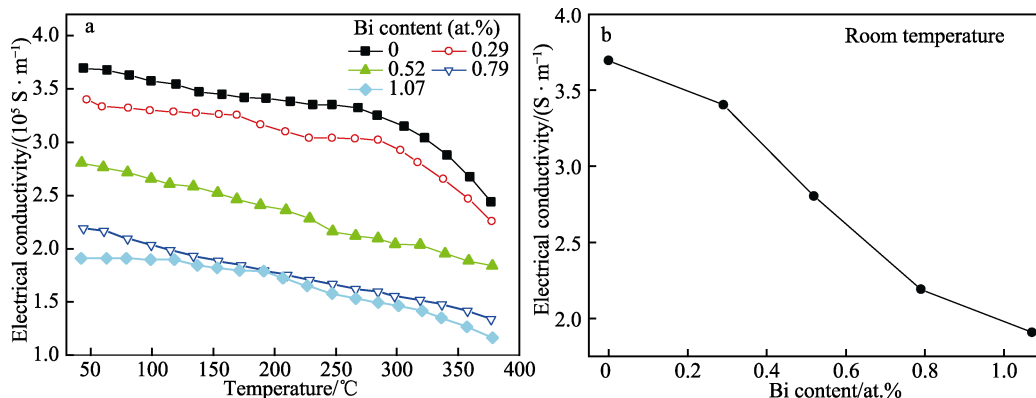


图6 不同Bi含量沉积 $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ 的电导率与测试温度的关系(a);

室温下沉积薄膜电导率与Bi含量的关系(b)

Fig.6 Electrical conductivity of deposited $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ films with different Bi contents versus measured temperature (a); electrical conductivity of deposited films at room temperature versus Bi content (b)

Seebeck 系数随温度的增加而增大。细心观察图 7a 发现, Bi 原子数分数为 1.07% 的薄膜在 100 °C 之前, 从趋势看, Seebeck 系数略显高一些, 这个也应该是该样品含有少量 α -Cu₂Se 相的结果。与电导率同样, 高于 100 °C, Seebeck 系数的变化规律与其他样品没有明显的差别。图 7b 是室温下沉积薄膜 Seebeck 系数与 Bi 含量的关系。在整个 Bi 掺杂含量范围内, Seebeck 系数随 Bi 含量的增加而增大。由图 5 可知, $p(E)$ 随 Bi 含量的增加而减小而 $\mu(E)$ 增大, 按公式 (1) 可知, 载流子浓度 $p(E)$ 越低, 材料的 Seebeck 系数越大, 迁移率 μ 越大却使 Seebeck 系数减小, 但二者竞争的结果使 Seebeck 系数增加。与电导率一样, 载流子浓度的变化作用占有优势。这表明, 在 β -Cu₂Se 薄膜中掺杂 Bi 元素, 尽管降低了电导率, 但可以显著提高其 Seebeck 系数。材料 Seebeck 系数增加常常引起电导率的下降, 这造成功率因子的提高受到约束。

2.7 功率因子

材料热电性能的好坏可以用功率因子 (P_F) 来评

价。根据图 6 与图 7 的测量结果, 使用公式 $P_F = S^2 \sigma$ 计算并绘制了沉积 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜的功率因子与温度的关系曲线 (图 8a)。从图 8a 可以看出, 无论是否掺杂 Bi, 随着温度的升高, 沉积薄膜的功率因子均增大。温度升高, 沉积薄膜的 Seebeck 系数逐渐增大, 尽管电导率略有降低, 但功率因子却增加。观察图 8a 还可以发现, 在温度低于 225 °C 时, 随着 Bi 的增多, 薄膜的功率因子增大且都高于未掺杂的 β -Cu₂Se 薄膜; 在 225 °C 附近, 各沉积薄膜的功率因子比较接近, 大约为 0.55 mW/(m·K²), 比未掺杂薄膜 (0.31 mW/(m·K²)) 提升了 77.42%。当温度大于 225 °C 时, Bi 原子数分数为 0.29% 薄膜具有最大的功率因子, 随着 Bi 掺杂量的进一步增加, 沉积薄膜的功率因子逐渐减小。这可能是电导率降低与 Seebeck 系数增加二者竞争的结果。在 377 °C 时, Bi 原子数分数为 0.29% 薄膜的功率因子达最大 1.34 mW/(m·K²) 值, 与该温度下未掺杂薄膜 (0.71 mW/(m·K²)) 相比提升了 88.73%。图 8b 是室温和 377 °C 下沉积薄膜

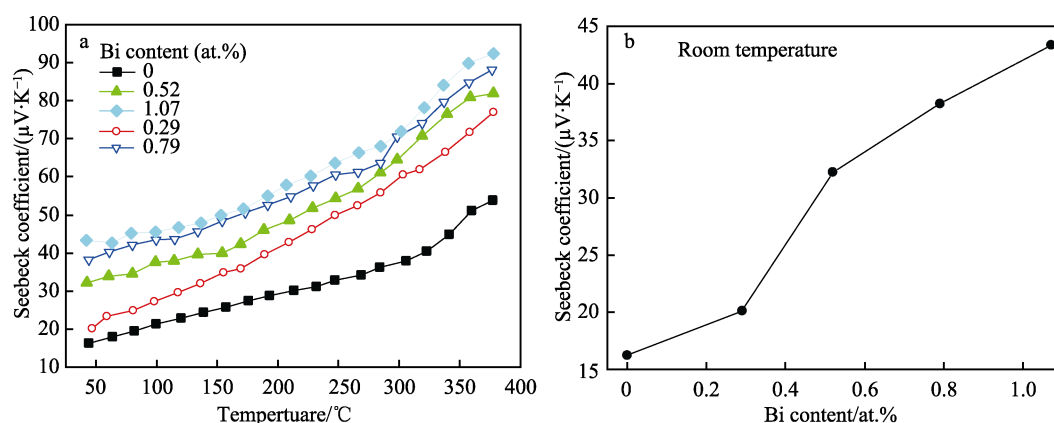


图 7 不同 Bi 含量沉积 β -Cu₂Se 薄膜的 Seebeck 系数与测试温度的关系 (a); 室温下沉积薄膜 Seebeck 系数与 Bi 含量的关系 (b)

Fig.7 Seebeck coefficient of deposited β -Cu₂Se films with different Bi contents versus measured temperature (a); Seebeck coefficient of deposited films at room temperature versus Bi content (b)

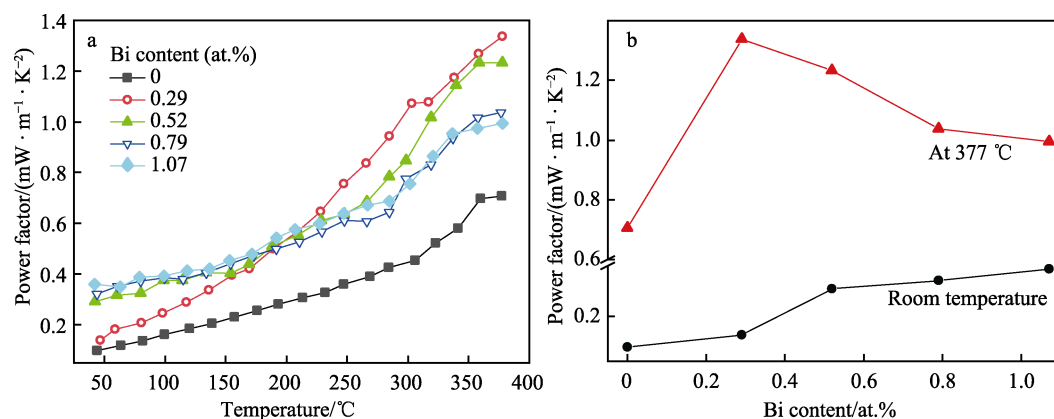


图 8 不同 Bi 含量沉积 β -Cu₂Se 的功率因子与测试温度的关系 (a); 室温和 377 °C 下沉积薄膜功率因子与 Bi 含量的关系 (b)

Fig.8 Power factor of deposited β -Cu₂Se films with different Bi contents versus measured temperature (a); b) power factor of deposited films at room temperature and 377 °C versus Bi content (b)

功率因子与 Bi 含量的关系曲线。从图 8b 可见, 在室温和高温 (377 °C) 沉积薄膜的功率因子掺杂 Bi 含量的关系有明显的差别。

3 结论

1) 使用高温真空烧结 Cu-Bi-Se 靶材和磁控溅射方法, 可制得含有 Bi 的 β -Cu₂Se 相的薄膜; 掺杂的 Bi 替换点阵中的 Cu⁺, 形成 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 替位式固溶体。

2) 沉积 Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜具有 p 型导电特征, 其室温载流子浓度和迁移率随 Bi 掺杂量的增加分别减小和增加; Bi 置换点阵中 Cu 而释放的多余电子中和部分空穴, 造成室温载流子浓度随 Bi 掺杂量的增加而减小。

3) Bi 原子数分数在 0%到 1.07%范围内, 随 Bi 掺杂量的增加, 沉积 β -Cu_{2-x}Bi_xSe 薄膜的电导率降低而 Seebeck 系数增加。与未掺杂相比, 掺杂 Bi 的沉积 β -Cu₂Se 薄膜于功率因子都增加; 然而, 沉积薄膜功率因子随 Bi 掺杂量的变化却与温度有关, 当温度低于 225 °C 时, 薄膜的功率因子随 Bi 掺杂量的升高而增大; 当温度高于 225 °C 时, 掺杂量为 0.29%的薄膜具有最大的功率因子, 且进一步增加 Bi 含量, 沉积薄膜的功率因子却逐渐减小。

4) β -Cu₂Se 相薄膜中掺杂适量的 Bi 可以优化 Seebeck 系数和电导率, 显著提高其功率因子。

参考文献:

- [1] BELL L E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems[J]. Science, 2008, 321(5895): 1457-1461.
- [2] 林锦豪, 谢华清, 吴子华, 等. Cu_{2-x}S 和 Cu_{2-x}Se 类液态材料的可控制备与热电性能研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(7): 7071-7081.
LIN Jin-hao, XIE Hua-qing, WU Zi-hua, et al. Progress in Controllable Preparation and Thermoelectric Properties of Cu_{2-x}S and Cu_{2-x}Se Liquid-Like Materials[J]. Materials Reports, 2020, 34(7): 7071-7081.
- [3] ZHAO Shi-jie, CHEN Hai-yan, LUO Jun. Research Progress of Cu-based Superionic Thermoelectric Materials[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(6): 1023-1028.
- [4] LEI Jing-dan, MA Zheng, ZHANG De, et al. High Thermoelectric Performance in Cu₂Se Superionic Conductor with Enhanced Liquid-Like Behaviour by Dispersing SiC[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(12): 7006-7014.
- [5] ZHANG He, LI Jiang-tao, DING Fa-zhu, et al. Preparation of ZrNiSn Semi-conductor Thermoelectric Material by Combustion Synthesis Method[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2019, 43(4): 337-342.
- [6] PEI Yan-zhong, LALONDE A D, HEINZ N A, et al. Stabilizing the Optimal Carrier Concentration for High Thermoelectric Efficiency[J]. Advanced Materials, 2011, 23(47): 5674-5678.
- [7] ZEBARJADI M, LIAO Bo-lin, ESFARJANI K, et al. Enhancing the Thermoelectric Power Factor by Using Invisible Dopants[J]. Advanced Materials, 2013, 25(11): 1577-1582.
- [8] ZHU Zheng, ZHANG Yue-wen, SONG Hong-zhang, et al. High Thermoelectric Performance and Low Thermal Conductivity in Cu_{2-x}Na_xSe Bulk Materials with Micro-Pores[J]. Applied Physics A, 2019, 125(8): 572.
- [9] OZTAN C Y, HAMAWANDI B, ZHOU Yi-qun, et al. Thermoelectric Performance of Cu₂Se Doped with Rapidly Synthesized Gel-Like Carbon Dots[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 864: 157916.
- [10] LIU Hui-li, SHI Xun, XU Fang-fang, et al. Copper Ion Liquid-Like Thermoelectrics[J]. Nature Materials, 2012, 11(5): 422-425.
- [11] LIU Wen-ting, SHEN Lan-xian, SHAI Xu-xia, et al. Effect of Hole Modulation on the Electrical Transport Properties and Thermal Stability of Single Crystal A-Cu₂Se Prepared by Bi-Flux Method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 791: 60-67.
- [12] LIU Hui-li, YUAN Xun, LU Ping, et al. Ultrahigh Thermoelectric Performance by Electron and Phonon Critical Scattering in Cu₂Se_{1-x}I_x[J]. Advanced Materials, 2013, 25(45): 6607-6612.
- [13] XIAO Xing-xing, XIE Wen-jie, TANG Xin-feng, et al. Phase Transition and High Temperature Thermoelectric Properties of Copper Selenide Cu_{2-x}Se (0≤x≤0.25)[J]. Chinese Physics B, 2011, 20(8): 087201.
- [14] BOHRA A, BHATT R, BHATTACHARYA S, et al. Study of Thermal Stability of Cu₂Se Thermoelectric Material[J]. AIP Conference Proceedings, 2016, 1731(1): 1-5.
- [15] BUTT S, FAROOQ M U, MAHMOOD W, et al. One-Step Rapid Synthesis of Cu₂Se with Enhanced Thermoelectric Properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 786: 557-564.
- [16] QIN Yuan-hao, YANG Liang-liang, WEI Jiang-tao, et al. Doping Effect on Cu₂Se Thermoelectric Performance: A Review[J]. Materials, 2020, 13(24): 5704.
- [17] PENG P, GONG Z N, LIU F S, et al. Structure and Thermoelectric Performance of B-Cu₂Se Doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm[J]. Intermetallics, 2016, 75: 72-78.
- [18] ZHU Zheng, ZHANG Yue-wen, SONG Hong-zhang, et al. Enhancement of Thermoelectric Performance of Cu₂Se by K Doping[J]. Applied Physics A, 2018, 124(12): 871.
- [19] KIM J H, OH S, SOHN W H, et al. Thermoelectric, Thermodynamic, and Structural Properties in Cu_{1.94}A_{0.02}Se (A = Al, Ga, and In) Polycrystalline Compounds[J]. Acta Materialia, 2015, 100: 32-38.

(下转第 312 页)