

热电Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te异质结构纳米线阵列的制备与表征

魏伟^{1,2}, 李晓龙^{1,2*}, 郝照文¹, 田宇航¹, 余冲¹, 李定峰¹, 韩清华¹, 马升杰¹, 王哲¹

¹陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛

²商洛学院化学工程与现代材料学院, 陕西 商洛

收稿日期: 2023年4月19日; 录用日期: 2023年5月23日; 发布日期: 2023年5月31日

摘要

硝酸溶液中运用脉冲电化学方法, 在ITO导电玻璃表面成功制备了热电Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te异质结构多层纳米线阵列材料。运用XRD对制备的样品物相进行表征, 通过FE-SEM和TEM对样品的表面形貌进行观察。研究表明, 所制备的材料是热电Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te异质结构纳米线阵列; 多层纳米线直径为大约200~250 nm。从高倍透射电镜照片可以看出, 多层纳米线具有周期性的结构, 并且可以清晰地辨认出Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}和Te两相的分界面。选区电子衍射(SAED)结果进一步证实了所制备的样品非单一相, 体现了异质结构材料的本质。研究结果为制备其它多层异质结构纳米线阵列材料指明了方向。

关键词

热电材料, 电化学, 多层纳米线, 物相, 形貌

Synthesis and Characterization of Thermoelectric Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te Heterostructure Nanowire Arrays

Wei Wei^{1,2}, Xiaolong Li^{1,2*}, Zhaowen Qie¹, Yuhang Tian¹, Chong Yu¹, Dingfeng Li¹, Qinghua Han¹, Shengjie Ma¹, Zhe Wang¹

¹Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo Shaanxi

²School of Chemical Engineering and Modern Materials, Shangluo University, Shangluo Shaanxi

Received: Apr. 19th, 2023; accepted: May 23rd, 2023; published: May 31st, 2023

*通讯作者。

文章引用: 魏伟, 李晓龙, 郝照文, 田宇航, 余冲, 李定峰, 韩清华, 马升杰, 王哲. 热电 Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te 异质结构纳米线阵列的制备与表征[J]. 材料科学, 2023, 13(5): 494-502. DOI: 10.12677/ms.2023.135052

Abstract

Thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{Te}$ heterostructure nanowire arrays were fabricated on ITO-coated glass substrate by pulsed electrochemical method from nitric acid solution. The phase of the as-prepared sample was determined by XRD. In addition, the surface morphology of the as-fabricated nanowires was analyzed by FE-SEM and TEM. The results showed that the as-prepared materials were thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{Te}$ heterostructure nanowire arrays with the diameter of about 200~250 nm. Besides, multi-layered nanowires with periodical structure could be seen from magnified TEM picture. Meanwhile, the interface between $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ and Te could be distinguished clearly. Moreover, the result of SAED also confirmed the as-fabricated sample was not single phase. This displayed the nature of the heterostructure material. Finally, our work pointed out the direction for prepared other heterostructure nanowire arrays materials.

Keywords

Thermoelectric Materials, Electrochemistry, Multi-Layered Nanowire, Phase, Morphology

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

能源短缺和环境污染是人类社会发展面临的最严峻的问题。开发和利用清洁能源已成为当前国际国内重大前沿科学探索之一，对于发展低碳经济和技术、抢占世界新能源领域的制高点、最终实现整个人类社会的低碳发展具有重要意义。热电技术为可持续能源利用和可扩展电源提供了一种很有前途的解决方案。热电材料正是秉承“开发清洁能源，创造绿色未来”的理念，利用半导体材料的塞贝克效应和帕尔贴效应直接实现热能与电能之间相互转换，是一种环境友好型能量转换材料，主要应用在热电发电和热电制冷两方面。然而影响热电材料大规模商用的拦路虎是目前的热电材料热电转换效率还不够高，这主要受制于目前发现的热电材料的热电性能不高，所以探索具有良好热电性能的热电材料成为无数科学家为之奋斗的课题。好的热电材料必须具有大的 Seebeck 系数 α 、小的热导率 λ 以及大的电导率 σ ，对这几个参数的要求可由热电优值 Z 来描述，其定义为 $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ 。对最基本的热电发电或制冷回路的计算表明，不论用于发电还是制冷都要求热电材料的 Z 值越高越好。因为每种热电材料都有各自的适宜工作温度范围，习惯上，人们常用 Z 与温度 T 之积 ZT 这一无量纲量来描述材料的热电性能(ZT 也可称为材料的热电品质因子)，要有效地实现热电发电或制冷，对 ZT 的要求分别是达到 2 和 4 以上。但这三个参数相互耦合，不是独立的，它们都是自由电子(和空穴)密度的函数。粗略地说，电导率 σ 与载流子浓度 n 成正比； α 随着载流子浓度上升而下降；热导率 λ 是声子热导率和电子热导率之和： $\lambda = K_s + K_e$ ， K_s 与 n 无关， K_e 与 n 成正比。可见，热电材料的 α 、 σ 和 λ 均是载流子浓度的函数，三者相互耦合，相互制约。

近年来，随着技术进步，材料科学家试图解除 α 、 σ 和 λ 三者之间相互制约关系，达到三者之间的平衡，以取得最大热电优值。到目前为止，主要通过以下几种策略来提高热电性能：1) 纳米工程。20 世纪 90 年代初期，麻省理工学院的 Mildred S Dresselhaus 教授团队根据量子力学的原理和纳米技术的发展指出，具有纳米结构的材料可能会具有很好的热电效应。由于纳米材料中的量子限域效应，纳米材料中的

电子态密度会更加集中,这有可能提高纳米材料的电性能。而对导热来说纳米材料中有许多界面,这些界面对电子影响不大,但会对声子进行散射,从而使声子热导率大大降低。因此,材料的热电性能得到提高。Dresselhaus 建议将热电材料至少在一个方向上控制到纳米范围,将其制备成纳米薄膜或纳米线、纳米管等,热电性能将会大幅提升[1]。2) **低维化**。降低材料的维度,制备二维膜材料[2] [3],甚至一维纳米线、零维量子点,可以提高材料的热电性能。理论研究及实验结果表明,降低材料维数可以提高热电材料的 ZT 值[4]。低维热电体系可以比三维块体显著提高热电性能,这是由于在低维体系下将大大提高费米能附近的态密度而提高热电材料的 α ,另外由于电子和声子的平均自由程不同,当尺寸降低到一定大小时,可以有效增强声子散射而不怎么影响电子传输,从而实现热电性能的提高。3) **高熵工程**。高熵材料作为一类新的材料体系,在近几年来引起科研人员广泛的关注。所谓高熵合金,是指由等原子比或接近等原子比的多种金属元素构成的多组元合金。从化学成分的角度定义,高熵合金通常被认为是五种及以上多个主元素按等原子比或接近等原子比混合形成的多组元合金;从熵的角度定义,高熵合金是构型熵大于 $1.5R$ (R 是气体常数)的多元合金固溶体,其特征是晶体结构长程有序而化学成分长程无序。高熵合金具有四大效应,即高熵效应、迟滞扩散效应、晶格畸变效应和“鸡尾酒”效应。高熵合金设计空间拓展也为新材料的开发和性能调控提供了机遇,其设计思想在诸多材料领域都有广泛应用。高熵合金中多个主要组分的协调展现出传统材料所不具备的新的性质和性能。蔡剑锋等人从高熵结构对热电输运性质的影响出发,着重讨论了热电材料对高熵结构设计的一些要求,提出了热电材料的高熵结构应当尽量减小晶格畸变,尽量选择在不影响费米面结构的格点位进行高熵掺杂,其研究表明,遵循一定准则设计的高熵结构对于提升热电材料性能具有重要意义[5]。南方科技大学物理系教授何佳清团队基于熵驱动的结构稳定效应开发了一种高性能 PbSe 基高熵合金热电材料并制备了高效率热电发电器件[6]。该工作结合高分辨透射电镜和理论分析,系统研究了熵增加对于结构稳定以及电、热传输性能的影响,有力地指导了高熵概念在高性能热电材料开发中的应用。4) **掺杂**。一方面,掺杂可以提高材料的无序度,从而提高材料的熵值。针对多主元高熵合金,熵增加所导致的系统能量改变能够扩展合金元素的固溶度极限,也即以熵为驱动力,通过扩展相空间以增加材料性能调控空间。此外,熵增加所导致的原子分布的高度无序能够在材料中引入强烈的晶格扭曲,从而改变固体材料声子传输路径,降低材料的晶格热导率。因此,基于热电材料的电、热传输行为,高熵概念可能成为一种有效优化热电材料性能的新策略。另一方面,元素的受主掺杂可以增大薄膜中载流子浓度,而空穴迁移率的增加导致热电材料电导率的提高,进而提高热电性能。天津大学王为教授课题组对 Bi_2Te_3 进行掺杂,在硝酸溶液中运用电化学沉积技术制备了 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜,通过循环伏安和电化学阻抗谱技术研究了前驱体离子的还原过程[7]。同时,该课题组也在盐酸和硝酸溶液中电沉积制备了 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_y$ 薄膜,研究了 Bi^{3+} , Te^{4+} , Sb^{3+} 单离子及其混合物的电化学行为[8]。此外,该课题组对 Bi_2Te_3 进行掺杂,室温下在硝酸溶液中制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜[9] [10],研究了在电化学恒电位沉积过程中衬底对薄膜的影响[9],分别以不锈钢和金作为衬底来沉积薄膜,通过循环伏安实验调查了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜电沉积的阴极过程,并通过 X 射线衍射和附带能谱仪的扫描电镜对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的结构和表面形貌进行了表征,室温下测量了薄膜的热电性能。研究表明,即使在相同的沉积条件下,在不同衬底上制备薄膜,其还原过程差异较大。使用 Au 作为衬底,电解液中的 H_2SeO_3 首先被还原成 Se ,接着 Se 和 HTeO_2^+ 以及 Bi^{3+} 反应生成 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 合金。而不锈钢作为衬底时,电解液中的 HTeO_2^+ 首先被 Fe 元素还原生成 Te ,接着 Te 和 H_2SeO_3 以及 Bi^{3+} 反应生成 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 合金。扫描电镜结果分析表明在 Au 衬底上制备的薄膜相比不锈钢衬底上制备的膜更加致密;XRD 结果表明在两种衬底上电沉积薄膜都在(110)晶面具有择优取向。但是相比 Au 衬底,在不锈钢衬底上制备的薄膜的 X 射线衍射峰在(015)和(205)晶面的强度更强。此外,相比 Au 衬底,在不锈钢衬底上制备的薄膜的 Seebeck 系数和电阻都高。该课题组还研究了电解液中 Se 含量与薄膜中 Se 含量的关系,考查了不同沉积电位对

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜温差电性能的影响, 研究表明: 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 Se 的掺杂浓度; 退火处理可提高 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜的 Seebeck 系数[10]。其电沉积制备的 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 薄膜经过退火后的 Seebeck 系数为 $-123 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 而日本科学家 Yuzuru 等人[11]通过电沉积制备的未掺杂 Bi_2Te_3 膜的最大 Seebeck 系数为 $-63 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 表明掺杂的确有潜力提高材料的热电性能。5) **开发新型热电材料**。以 Ag_2Q 为基础的(Q = S, Se, Te)银硫化物是一种潜在的热电材料, 具有复杂的晶体结构、高的载流子迁移率和低的晶格热导率, 甚至具有优异的塑性。中科院上海硅酸盐研究所陈立东研究员, 上海交大史迅研究员综述了该材料家族的最新进展, 从二元化合物到三元和四元合金, 包括对多尺度结构和特殊性质的理解、热电性能的优化以及新材料的合理设计[12]。南方科技大学何佳清教授团队开发了一种低成本高性能的 n 型 PbS 基热电材料, 其成本只有传统商用 PbTe 基材料的 20%, 而热电性能相当, 用该材料制作的热电器件, 实现了废热到电能 11.2% 的能量转换效率[13]。北京航空航天大学赵立东教授课题组通过开发宽带隙高效热电材料, 利用各向异性解耦热传输和电传输之间的矛盾[14] [15] [16]。6) **其它策略**。在热电材料研究发展历程中, 研究者们提出了能带收敛、共振能级、缺陷工程[17] [18]、铁电工程[19]、多尺度化学键、复杂晶体结构以及类液态离子等诸多性能优化策略。北航赵立东教授课题组针对载流子迁移率的优化, 提出了一种基于成分 - 工艺调控的“栅格化”策略, 通过调控材料的本征缺陷, 以获得更高的迁移率[20]。华中科技大学武汉光电国家研究中心周军教授团队使用热敏结晶和溶解过程来诱导一个持久的浓度梯度氧化还原离子, 实现一个高度增强的塞贝克系数(大约 3.73 mV/K) [21]。此外, 南方科技大学刘玮书副教授课题组与美国麻省理工学院陈刚教授课题组在离子型室温热电材料上获得重大突破, 通过离子的扩散熵与氧化还原电对反应熵的协同效应在准固态离子凝胶中实现了高达 17 mV/K 的巨热电势效应[22]。

热电制冷技术的实现首先要求材料具备近室温高效热电性能, 科技工作者经过了数十年的努力, Bi_2Te_3 合金仍为唯一的可广泛应用的、最成熟的热电制冷材料, 在室温附近具有优异的热电性能[23] [24]。前述材料的维度越低, 越有利于提高热电材料。超晶格纳米线作为零维材料, 在热电材料领域具有极大的潜力, 这是由于超晶格材料具有区别于块体材料的两个重要特性: 多界面性和结构的周期性。作为超晶格纳米线材料的预研究, 我们先来研究异质结构多层纳米线, 然后再把多层纳米线的每个结区控制在 10 纳米之内, 从而成为超晶格纳米线。理论预计量子线的直径为 1 纳米, ZT 可以达到 10。异质结构材料由具有显著不同的机械和物理特性的异质区域组成。这些异质区域之间的交互耦合产生了协同效应, 其中综合特性超过了混合规则的预测, 具有传统均质材料无法实现的卓越机械或物理性能。香港城市大学朱运田教授等人综述了异质结构材料优异的性能, 指出其卓越的机械性能是由新机制实现的: 异形变形诱导强化和异质变形诱导加工硬化[25]。在我们前期工作中, 采用电化学技术分别制备了 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}/\text{Te}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}$ 多层异质结构纳米线阵列[26] [27]和 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 异质结构纳米“弹簧” [28], 通过对前驱体溶液浓度的改变实现了对多层纳米线每一周期中结区的调制。此外, 电化学技术由于有诸多优点: 成本较低、沉积速率较快, 通过调节阴极电位可实现对样品组成的调制[11]等, 得到了广泛的应用。

文献调研发现, $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{Te}$ 异质结构多层纳米线阵列尚未报道, 我们首次采用电化学方法制备 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{Te}$ 异质结构多层纳米线材料。对其结构与形貌进行表征, 为制备超晶格纳米线阵列材料积累重要的实验数据。

2. 实验

2.1. 实验原材料

硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 二氧化碲(TeO_2), 二氧化硒(SeO_2), 硝酸(HNO_3)购买自国药试剂上海有限公司, 均为分析纯, 未经纯化直接使用。氧化铝(AAO)模板购买自 Whatman 公司上海分公司, 去离子水为

实验室自制。

2.2. Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te 纳米线阵列的制备

采用 30 mM TeO₂、25 mM Bi(NO₃)₃·5H₂O、7.5 mM SeO₂ 和 0.1 M HNO₃ 作为前驱体溶液，各自采用磁力搅拌器配置成为澄清的溶液之后，混合在一起继续搅拌 5 分钟，然后作为电解液进行循环伏安测试，找到还原电位，以此作为脉冲电沉积电位进行脉冲电化学沉积制备样品，此方法即为一维材料制备常用的 bottom up 方法。工作电极的制备：首先在 AAO 模板的一面直流溅射金膜(厚度大约 20 nm)待用；用丙酮浸泡 ITO 导电玻璃，超声 10 分钟，以去除 ITO 玻璃表面的油污；然后用去离子水清洗，自然晾干后在导电的一面贴上双面胶，然后再贴上镀有金膜的 AAO (镀金的一面贴在双面胶上)，作为工作电极。参比电极是决定工作电极电位的重要因素，作为一个理想的参比电极应具备以下条件：1) 能迅速建立热力学平衡电位，这就要求电极反应尽可能可逆；2) 电极电位是稳定的，能允许仪器进行测量。常用的参比电极有饱和甘汞电极(SCE)和银-氯化银电极。本实验采用 SCE 和铂片分别作为参比电极和对电极。同时，本研究采用无液体接界电池(即三电极浸在同一个电解质溶液中)作为电沉积体系。电沉积之后，把带有目标样品的 ITO 取出，在去离子水中清洗三次，然后在 5 M 的氢氧化钠溶液中溶解 6 小时，再用去离子水冲洗掉表面的碱液，自然晾干，后在管式炉中退火(氩气保护)，退火条件是 300℃，2 小时，后进行表面观察。对于纳米线及多层纳米线，退火很必要，退火的条件直接影响产物的形貌和成分[29]，因此本实验中选择对样品进行退火处理。

2.3. 样品表征

2.3.1. X 射线衍射(XRD)

采用 X 射线衍射分析仪判断 Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7}/Te 异质结构多层纳米线的物相和结构，扫描范围 20 ~80°，XRD-6100 型 XRD 衍射仪，荷兰帕纳科公司。

2.3.2. 场发射扫描电镜(FE-SEM)

采用场发射扫描电镜观察样品的表面形貌，仪器型号：JEOL, JSM5510LV，日本电子株式会社。

2.3.3. 透射电镜(TEM)

通过透射电镜观察样品表面形貌，型号 JEM-200CX，日本电子株式会社。

3. 结果与讨论

3.1. 循环伏安研究

循环伏安研究的目的是研究工作电极在特定电解液中的氧化反应和还原反应情况。同时，通过循环伏安曲线，还可以得到氧化还原反应在特定的电化学体系中可逆与否：阴极峰电流和阳极峰电流的比值越接近于 1，表明电极的可逆性越好；阴极峰和阳极峰的峰面积积分，二者越接近相等，电极越可逆。一般来讲，阳极扫描峰值电位与阴极扫描峰值电位的差值 ΔE_p 可以用来检测电极反应是否是 Nernst 反应，即可逆反应。当一个电极反应的 ΔE_p 接近 $2.3 RT/nF$ (或 $59/n$ mV, 25℃, T 是温度, n 是转移电子数, F 是法拉第常数)时，可以判断该反应是一个可逆反应。循环伏安法是一种最常用的伏安分析法，它是在一定电位下测量体系的电流，得到伏安特性曲线。根据伏安特性曲线进行定性定量分析。电沉积之前，需要首先确定沉积电位，然后进行脉冲电沉积。

从图 1 可以看出，在负扫的过程中，分别在 0.037 V 和 -0.152 V 出现了两个还原峰，对应于 Te 和 Bi₂Te_{3-y}Se_y 的还原沉积；相反，在正扫的过程中，分别在 0.553 V 和 0.62 V 附近出现了两个氧化峰，对应

于 Te 和 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 的氧化溶解。所以，我们选定 0.037 V 和 -0.152 V 作为脉冲电化学沉积电位，进行电位阶跃，制备样品。

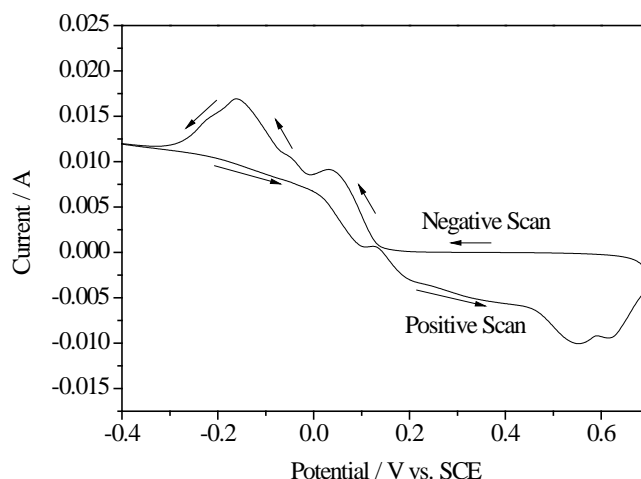


Figure 1. Cyclic voltammogram of ITO in Bi-Te-Se solution
图 1. ITO 电极在 Bi-Te-Se 溶液中的循环伏安图

3.2. XRD 分析

对电化学沉积的样品物相进行检测，得到图 2。从图 2 可以看出，XRD 图谱对应于 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ (JCPDF 卡片号 50-0954) 和 Te (JCPDF 卡片号 01-085-0556)，同时，由于使用 ITO 导电玻璃作为衬底，所以有两个小峰对应于 ITO 薄膜的衍射峰，表明所制备的样品包含 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ 和 Te 两相。同时，从实际样品的 XRD 衍射峰，结合标准卡片的强度可以知道，样品中包含的两相物质的最强峰的位置已经发生了改变，表明两相物质均发生了择优取向。

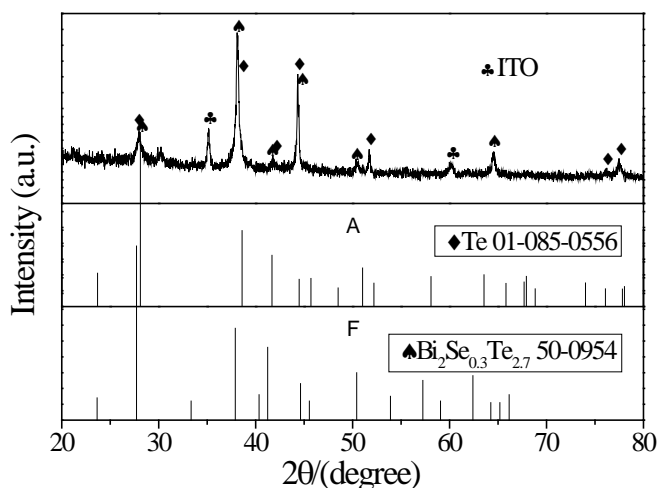


Figure 2. XRD pattern of the as-prepared sample
图 2. 样品的 XRD 图

通常测量超晶格材料结构的方法是用 XRD，在衬底的布拉格角附近会出现“卫星峰”，根据超晶格卫星峰间的角距离可以定出超晶格的周期，根据零级卫星峰和衬底峰间的角距离可以定出超晶格的组分

[30]。作为准超晶格材料,多层纳米线的 XRD 上也会出现卫星峰。从图 2 可以看出,很多衍射峰变“宽”,出现了所谓的卫星峰(或称为伴峰)。

3.3. 形貌分析

图 3 是制备得到的样品的表面形貌照片,图(a)是场发射扫描电镜照片,从图中可以看出,纳米线阵列被成功制备出来,溶解了模板之后,纳米线失去了支撑,纷纷靠在了一起。同时可以看出,纳米线的长度超过 10 微米。图(b)是低倍透射电镜照片,从照片可以看出,纳米线直径处于纳米数量级;如果仔细观察,还可以看出多层纳米线中周期性多层的结构。图(c)是高倍透射电镜照片,从这张照片可以清晰地看出纳米线是多层纳米线,直径大约为 200 多纳米,并且形貌一致,规律性明显。图(d)是对图(c)局部进行放大,可以更清楚地看到多层纳米线的有规律的周期性结构特点,每个周期长度大约为 70~100 nm。插图是选区电子衍射照片,从图中可以看出衍射斑点不是一个点,而是“拖着尾巴”,表明衍射区域不是一个物相,结合 XRD 结果可以知道衍射斑点是 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ 和 Te 两相物质衍射斑点的叠加所致。

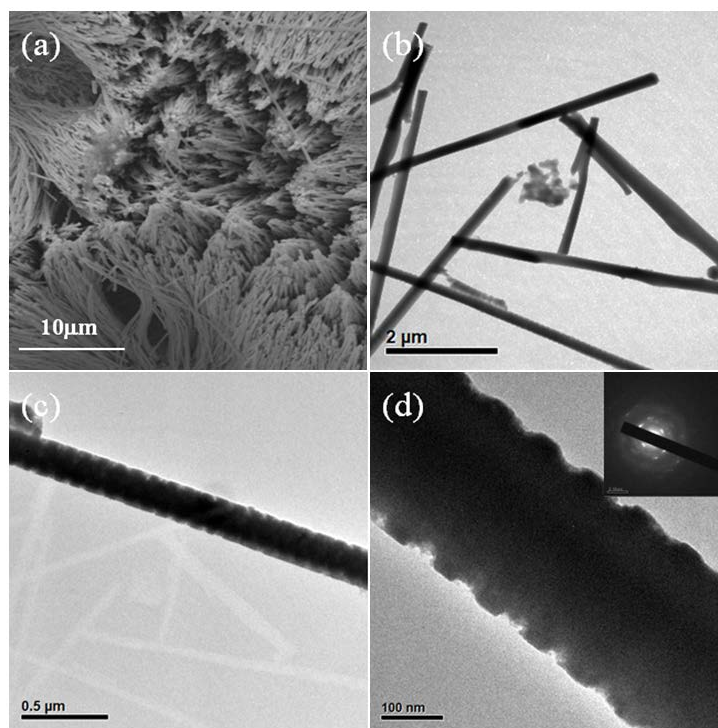


Figure 3. (a) FE-SEM images of the as-prepared samples; (b) TEM image of several multi-layered nanowires; (c) TEM image of a typical multi-layered nanowire; (d) Magnified TEM image of (c), and the inset showing the SAED pattern recorded on the nanowire

图 3. $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{Te}$ 多层纳米线阵列材料的(a) FESEM 图; (b) 一些多层纳米线的 TEM 照片; (c) 一根典型的多层纳米线的 TEM 照片; (d) 放大的 (c) 图, 插图是 SAED 照片

4. 结论

在硝酸溶液中用脉冲电化学沉积技术首次成功地制备了 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}/\text{Te}$ 多层纳米线阵列材料。在 XRD 图上出现了多层结构、超晶格材料特有的“卫星峰”; 场发射扫描电镜照片表明制备的材料是纳米线阵列; 透射电镜表征结果表明制备的材料呈现周期性多层结构, 直径大约在 200~250 nm 数量级, 每个

周期长度大约在 70~100 nm; 选取电子衍射结果表明, 衍射斑点带有“尾巴”, 进一步证明了材料非单一相, 体现了异质结构的特点, 与 XRD 测试结果相吻合。研究结果进一步丰富了晶体生长理论, 为制备其它异质结构纳米线以及超晶格纳米线材料提供了实验上的参考。对纳米线阵列热电性能的测试正在进一步的研究之中。

基金项目

陕西省大学生创新创业训练计划项目(S202111396035); 陕西省教育厅重点科研计划项目(21JS024)。

致 谢

感谢商洛学院邸友莹教授、刘彦峰教授、李峰副教授、王之宇副教授对本文提出的有益的意见。

参考文献

- [1] Dresselhaus, M.S., Chen, G., Tang, M.Y., *et al.* (2007) New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, **19**, 1043-1053. <https://doi.org/10.1002/adma.200600527>
- [2] Kim, Y., Divebere, A., Wong, G.K.L., *et al.* (2002) Structural and Thermoelectric Transport Properties of Sb₂Te₃ Thin Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Journal of Applied Physics*, **91**, 715-718. <https://doi.org/10.1063/1.1424056>
- [3] 李晓龙, 陈玉萍, 韩茜, 等. 形貌可控的 Sb₂Te₃ 厚膜的制备和热电性质[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(12): 2420-2426.
- [4] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Sun, X., *et al.* (1999) Low-Dimensional Thermoelectric Materials. *Physics of the Solid State*, **41**, 679-682. <https://doi.org/10.1134/1.1130849>
- [5] 蔡剑锋, 王泓翔, 刘国强, 等. 热电材料中的高熵结构设计[J]. 无机材料学报, 2021, 36(4): 399-404.
- [6] Jiang, B.B., Yu, Y., Cui, J., *et al.* (2021) High-Entropy-Stabilized Chalcogenides with High Thermoelectric Performance. *Science*, **371**, 830-834. <https://doi.org/10.1126/science.abe1292>
- [7] Li, F.H., Huang, Q.H. and Wang, W. (2009) Investigations on the Electrodeposition Behaviors of Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ Thin Film from Nitric Acid Baths. *Electrochimica Acta*, **54**, 3745-3752. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.066>
- [8] Li, F.H. and Wang, W. (2009) Electrodeposition of Bi_xSb_{2-x}Te₃ Thermoelectric Thin Films from Nitric Acid and Hydrochloric Acid Systems. *Applied Surface Science*, **255**, 4225-4231. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.013>
- [9] Bu, L.X., Wang, W. and Wang, H. (2008) Effect of the Substrate on the Electrodeposition of Bi₂Te_{3-y}Se_y Thin Films. *Materials Research Bulletin*, **43**, 1808-1813. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.07.002>
- [10] 王为, 卜路霞. N 型温差电材料薄膜的电化学制备及表征[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2): 228-232.
- [11] Miyazaki, Y. and Kajitani, T. (2001) Preparation of Bi₂Te₃ Films by Electrodeposition. *Journal of Crystal Growth*, **229**, 542-546. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01225-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01225-8)
- [12] Wei, T.R., Qiu, P.F., Zhao, K.P., Shi, X. and Chen, L.D. (2022) Ag₂Q-Based (Q = S, Se, Te) Silver Chalcogenide Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, **35**, Article ID: 2110236. <https://doi.org/10.1002/adma.202110236>
- [13] Jiang, B.B., Liu, X.X., Wang, Q., *et al.* (2020) Realizing High-Efficiency Power Generation in Low-Cost PbS-Based Thermoelectric Materials. *Energy & Environmental Science*, **13**, 579-591. <https://doi.org/10.1039/C9EE03410B>
- [14] Chang, C., Wu, M.H., He, D.S., *et al.* (2018) 3D Charge and 2D Phonon Transports Leading to High Out-of-Plane ZT in N-Type SnSe Crystals. *Science*, **360**, 778-783. <https://doi.org/10.1126/science.aag1479>
- [15] He, W.K., Wang, D.Y., Wu, H.J., *et al.* (2019) High Thermoelectric Performance in Low-Cost SnS_{0.91}Se_{0.09} Crystals. *Science*, **365**, 1418-1424. <https://doi.org/10.1126/science.aax5123>
- [16] Xiao, Y. and Zhao, L.D. (2020) Seeking New, Highly Effective Thermoelectric. *Science*, **367**, 1196-1197. <https://doi.org/10.1126/science.aaz9426>
- [17] Huang, Y.F., Chen, C., Zhang, W.M., *et al.* (2021) Point Defect Approach to Enhance the Thermoelectric Performance of Zintl-Phase BaAgSb. *Science China Materials*, **64**, 2541-2550. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1640-2>
- [18] Qiu, J.H., Yan, Y.G., Xie, H.Y., *et al.* (2021) Achieving Superior Performance in Thermoelectric Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_{3.72} by Enhancing Texture and Inducing High-Density Line Defects. *Science China Materials*, **64**, 1507-1520. <https://doi.org/10.1007/s40843-020-1548-x>
- [19] Meng, X.Y., Chen, S., Peng, H.Y., *et al.* (2022) Ferroelectric Engineering: Enhanced Thermoelectric Performance by Local Structural Heterogeneity. *Science China Materials*, **65**, 1615-1622. <https://doi.org/10.1007/s40843-021-1927-9>

- [20] Qin, B.C. and Zhao, L.D. (2022) Moving Fast Makes for Better Cooling. *Science*, **378**, 832-833. <https://doi.org/10.1126/science.ade9645>
- [21] Yu, B.Y., Duan, J.J., Cong, H.J., *et al.* (2020) Thermosensitive Crystallization-Boosted Liquid Thermocells for Low-Grade Heat Harvesting. *Science*, **370**, 342-346. <https://doi.org/10.1126/science.abd6749>
- [22] Han, C.G., Qian, X., Li, Q.K., *et al.* (2020) Giant Thermopower of Ionic Gelatin near Room Temperature. *Science*, **368**, 1091-1097. <https://doi.org/10.1126/science.aaz5045>
- [23] Li, S.H., Soliman, H.M.A., Zhou, J., *et al.* (2008) Effects of Annealing and Doping on Nanostructured Bismuth Telluride Thick Films. *Chemistry of Materials*, **20**, 4403-4410. <https://doi.org/10.1021/cm800696h>
- [24] Li, S.H., Toprak, M.S., Soliman, H.M.A., *et al.* (2006) Fabrication of Nanostructured Thermoelectric Bismuth Telluride Thick Films by Electrochemical Deposition. *Chemistry of Materials*, **18**, 3627-3633. <https://doi.org/10.1021/cm060171o>
- [25] Zhu, Y.T. and Wu, X.L. (2023) Heterostructured Materials. *Progress in Materials Science*, **131**, Article ID: 101019. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2022.101019>
- [26] Li, X.L., Cai, K.F., Yu, D.H. and Wang, Y.Y. (2011) Electrodeposition and Characterization of Thermoelectric Bi₂Te₂Se/Te Multilayer Nanowire Arrays. *Superlattices and Microstructures*, **50**, 557-562. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2011.09.001>
- [27] Xue, Z., Li, X.L., Yu, D.M. (2014) Bi₂Se₃/Bi Multiple Heterostructure Nanowire Arrays Formed by Pulsed Electrodeposition. *Superlattices and Microstructures*, **74**, 273-278. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.06.012>
- [28] 李晓龙, 邸友莹, 侯小洁, 等. 热电 Bi₂Te₃/ Bi₂Se₃ 纳米“弹簧”材料的电化学组装[J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(12): 4486-4492.
- [29] Wang, W., Lu, X.L., Zhang, T., *et al.* (2007) Bi₂Te₃/Te Multiple Heterostructure Nanowire Arrays Formed by Confined Precipitation. *Journal of the American Chemical Society*, **129**, 6702-6703. <https://doi.org/10.1021/ja070976c>
- [30] 朱文, 杨君友, 崔崑, 等. 纳米超晶格热电材料的研究进展[J]. 材料导报, 2002, 16(12): 16-18.