

单根铟掺杂 ZnO 微米线热电发电机的制备及热电性能

冯秋菊^{*1} 石笑驰¹ 邢 研¹ 李 芳¹ 李彤彤¹ 潘德柱¹ 梁红伟²

(¹ 辽宁师范大学物理与电子技术学院, 大连 116029)

(² 大连理工大学微电子学院, 大连 116024)

摘要: 采用化学气相沉积(CVD)方法, 在无催化剂的条件下, 生长出了铟掺杂的超长、大尺寸 ZnO 微米线。测试表明微米线的平均长度可达 1~2.5 cm, 微米线中铟元素的含量约为 3.1%(n/n)。此外, 将挑选出的单根铟掺杂 ZnO 微米线以银浆为电极制成热电发电机, 并研究了微米线长度和微米线直径对器件输出性能的影响。研究表明当器件两电极之间的温差为 20 K 且两电极间微米线的长度为 1.6 cm 时, 器件能够输出的最大电压和最大输出功率分别约为 36 mV 和 10.8 nW, 微米线的赛贝克系数约为 $-1.80 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外, 热电器件的输出电压随着微米线长度的增加而增大, 随微米线直径的增加而减小。

关键词: 化学气相沉积; 铟掺杂; ZnO 微米线; 热电发电机

中图分类号: O472+.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2018)02-0331-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.042

Fabrication and Characteristics of Thermoelectric Microgenerators Based on Single Sb Doped ZnO Microwire

FENG Qiu-Ju^{*1} SHI Xiao-Chi¹ XING Yan¹ LI Fang¹

LI Tong-Tong¹ PAN De-Zhu¹ LIANG Hong-Wei²

(¹School of Physics and Electronic Technology, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, China)

(²School of Microelectronics, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract: Large-scale Sb doped ZnO microwire arrays were grown by chemical vapor deposition method without using metal catalyst. The experimental results show that the length of the microwires is about 1~2.5 cm and the Sb concentration in microwires is about 3.1%(n/n). Moreover, thermoelectric generators were fabricated based on single Sb doped large-scale ZnO microwires. The influence of the length and diameter of microwires on the output characteristics of devices was investigated. Under a temperature difference of 20 K between two electrodes and the length of 1.6 cm, the devices can produce a maximum output voltage of about 36 mV, a maximum output power of about 10.8 nW. The single Sb-doped ZnO microwires show a Seebeck coefficient of about $-1.80 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$. In addition, it is found that the output voltages of the thermoelectric device increase with the microwire length, and decrease with the microwire diameters.

Keywords: chemical vapor deposition; Sb doped; ZnO microwires; thermoelectric generators

收稿日期: 2017-08-16。收修改稿日期: 2017-10-17。

国家自然科学基金(No.61574026, 11405017)和辽宁省自然科学基金(No.201602453)资助项目。

*通信联系人。E-mail: qjfeng@dlut.edu.cn

0 引言

随着日益增长的能源消耗,以及工业化的迅猛发展,使得传统的石化能源日渐枯竭,同时石化能源的大量使用对环境造成的破坏也在进一步恶化,这些问题引起了人们的广泛关注。因此,研制开发新型、绿色、可再生的能源已成为当今社会的研究热点^[1-3]。热能是一种广泛存在于生活中的自然能源,当把各种能量转化为电能的时候,无一例外都产生了很多热能,例如电脑的 CPU 以及人体所产生的热能等,但是热能经常会被无意的浪费掉,如果能把这些热能进行再利用,将会产生巨大的应用前景。

一维纳/微米材料由于其具有不同于块体材料的独特物理、化学性能,以及它们在未来新器件和新技术等领域的潜在应用前景引起了国内外学者的广泛关注^[4-6]。对于某些纳/微米电子器件来说,特别需要一种体积小、无污染、并且能够循环供电的电源系统。2006 年,王中林教授领导的研究小组利用竖直结构 ZnO 纳米棒的压电性质将机械能转化为电能,首次研制成世界上最小纳米发电机^[7]。近年来,以 ZnO 纳米结构为制备材料的纳米发电机已引起世界各国科研人员的极大关注,目前纳米发电机的相关研究多为压电式驱动,而利用热能制成发电机的相关报道却很少。ZnO 作为宽禁带半导体材料,室温下的禁带宽度为 3.37 eV,具有较高的激子束缚能(60 meV),这使其在紫外光电器件方面有着广泛的应用前景^[8-11]。除此之外,ZnO 还具有良好的热稳定性和化学稳定性,并且通过掺杂可以获得良好的载流子传输特性,所以它还是一种具有良好应用前景的热电材料。根据文献报道在 ZnO 纳/微米结构中通过锑掺杂可以明显增强其机械和电学特性^[12-13],但目前关于锑掺杂 ZnO 纳/微米热电特性及热电发电机的研究还非常少。热电发电机是一种基于塞贝克效应将热能直接转化为电能的器件,对于制作纳/微米热电发电器件,由于在小尺寸的纳米线中很难产生温差,所以具有同样较高晶体质量的微米线可能会产生较好的热电特性^[14]。另一方面,超长 ZnO 微米线相比于 ZnO 纳米线,具有更大的尺寸,可以在光学显微镜或肉眼下进行器件的制作与测试,操作更加方便。我们研究小组在生长超长、大尺寸 ZnO 微米线方面具有较好的研究基础^[15-16]。本文采用 CVD 方法使用 Sb₂O₃ 作为掺杂剂,生长出超

长、大尺寸和高密度的锑掺杂 ZnO 微米线,微米线的长度可达 2.5 cm,并制作了基于单根锑掺杂 ZnO 微米线的热电发电机,并研究了微米线的长度、直径等条件对器件输出性能的影响。

1 实验部分

本实验采用化学气相沉积法,以 ZnO 粉末、碳粉和 Sb₂O₃ 粉末为源材料,三者质量比为 10:5:3,将源材料混合后充分研磨,再将研磨后的粉末放入石英舟内,然后将石英舟推入水平管式炉内,使源材料放于炉子的中心处,同时把清洗干净的 Si(100)衬底放在反应源下方 15 cm 处。生长温度控制在 1 000 °C,采用 Ar 为载气,流量为 200 mL·min⁻¹,当温度升至 1 000 °C 时,通入反应气体 O₂,流量为 25 mL·min⁻¹,生长时间为 20 min,生长结束后,关闭 O₂,在 Ar 的保护下自然冷却到室温后取出样品,可以发现大量、肉眼清晰可见的微米线生长在 Si 衬底的上方。

单根锑掺杂 ZnO 微米线热电器件是以玻璃为衬底,以导电银胶为电极。先将玻璃片清洗干净,在光学显微镜或肉眼下将所需的单根锑掺杂 ZnO 微米线用银针从生长的微米线阵列样品中剥离,放到玻璃片上,然后将微米线的两端用银胶固定,并作为电极,待银胶固化后,将测试探针分别与器件两端电极接触,器件的一端加热为加热端(T₁),另一端保持室温为冷端(T₂),其结构示意图如图 1 所示。

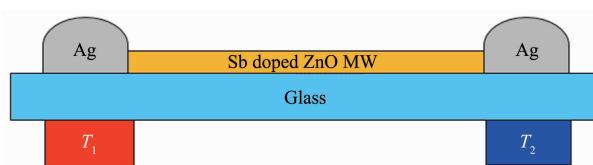


图 1 单根锑掺杂 ZnO 微米线热发电机的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of thermoelectric microgenerators based on single Sb-doped ZnO microwires

微米线的表面形貌和元素成分采用相机(Nikon D3200)、扫描电子显微镜(SEM,日本;Hitachi,型号 TM3030,工作电压为 15 kV)和能量色散谱仪(EDS; Hitachi S-4800 附带)进行表征。利用室温微区光致发光谱(PL),采用 He-Cd 激光器(Kimmon IK3301R-G, $\lambda=325$ nm)为激发光源,对样品的光学特性进行了测试。此外,热电器件的输出信号利用 Keithley Model 4200 半导体参数测试仪进行测试。

2 结果与讨论

2.1 微米线的形貌、结构和光学特性

图 2a 是锑掺杂 ZnO 微米线阵列的实物照片。从图中可以看出,具有高取向、大尺寸和高密度的 ZnO 微米线生长在 Si 衬底上,其微米线的长度范围可达 1~2.5 cm。这种大尺寸的微米线阵列为后续热电器件的制备带来了便利。为了进一步观察微米线

的表面形貌,对样品中单根锑掺杂 ZnO 微米线进行了 SEM 的测量,其结果如图 2b 所示。从图中可以发现单根锑掺杂 ZnO 微米线的直径约为 40 μm ,表面十分光滑,没有颗粒或团簇附着其上。此外,还对单根锑掺杂 ZnO 微米线进行了 EDS 谱的测量,其结果如图 3 所示。在 EDS 谱中除了检测到 Zn 和 O 元素外,还测试到了锑元素的存在,且锑元素含量约为 3.1%(n/n)。

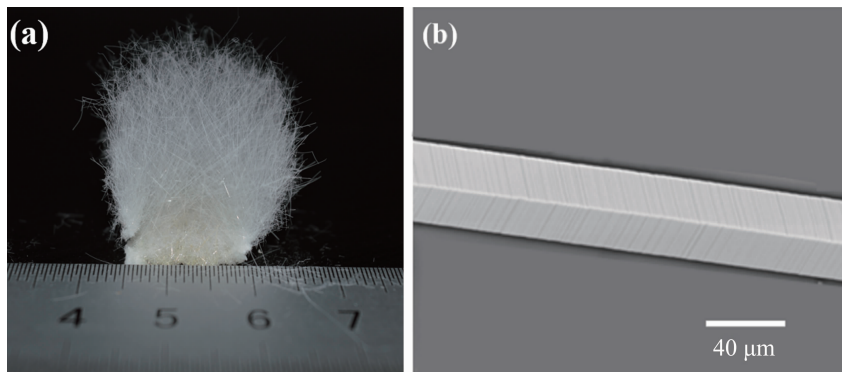


图 2 (a) 锑掺杂 ZnO 微米线阵列的实物照片; (b) 单根锑掺杂 ZnO 微米线的 SEM 照片

Fig.2 (a) Photographs of Sb doped ZnO microwires arrays; (b) SEM image of a single Sb doped ZnO microwire

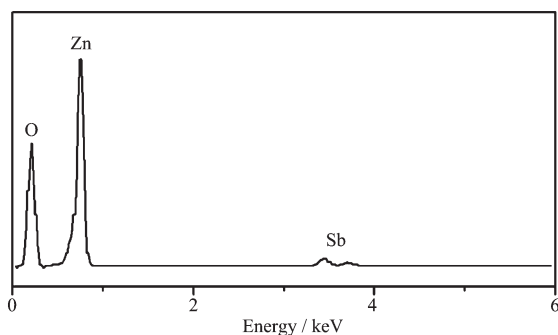


图 3 单根锑掺杂 ZnO 微米线的 EDS 图谱

Fig.3 EDS spectrum of a single Sb doped ZnO microwire

图 4 为单根锑掺杂 ZnO 微米线的室温微区光致发光谱。从图中可以发现在 PL 谱中出现了 2 个发光峰,一个是位于 375 nm 处较强的带边发射峰,它被归结为由自由激子复合引起的发光^[17]。另一个是较微弱的位于 520 nm 处的可见光发射峰,它常被归结于氧空位所形成的缺陷发光^[18]。

2.2 微米线长度对器件输出特性的影响

为了探究微米线长度对器件热电性能的影响,在光学显微镜下在样品中挑选出 4 根相同直径(40 μm),但长度不同的 ZnO 微米线制作出热电发电机(A~D),图 5a 为 4 个器件的实物图,4 个器件的两电极之间微米线长度分别约为 0.75, 1, 1.3 和 1.6 cm。

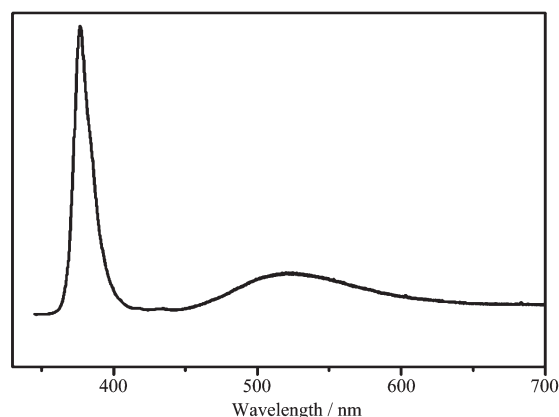


图 4 室温下单根锑掺杂 ZnO 微米线的微区 PL 谱

Fig.4 Micro-PL spectrum of single Sb doped ZnO microwire at room temperature

图 5b 为器件 C 的电极与微米线的局部放大图,可以看出微米线与银胶接触良好。当加热端温度 T_1 由 295 K 升高到 315 K,而冷端 T_2 保持室温 295 K 时,器件 A~D 对应的输出电压随加热端温度变化的曲线如图 6a 所示,由图可以看出,4 个器件的输出电压随着加热端温度的升高而增加,且基本呈线性增加,这是由于随着微米线两端温差的增加,器件的赛贝克效应就会越显著,从而导致输出电压随温差的增加而增大。在图 6c 中还可看出当加热端温度

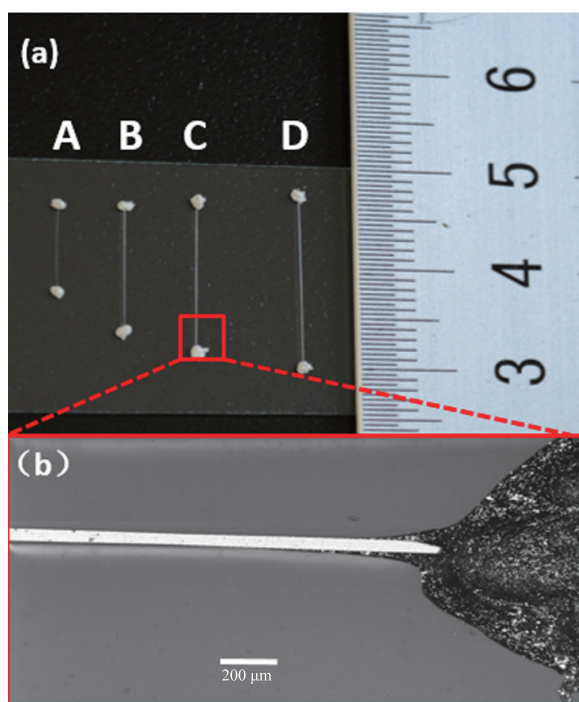


图 5 (a) 器件 A~D 的实物照片; (b) 器件 C 银胶与微米线接触处局部放大图

Fig.5 (a) Photograph of devices A~D; (b) Corresponding enlarged SEM image of microwire and electrode in the device C

为 315 K 时, 器件 A~D 的输出电压分别为 24, 27, 30 和 36 mV。此外, 器件 A~D 的塞贝克系数可根据下面的公式(1)^[19]计算获得:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1)$$

其中 ΔV 、 ΔT 分别为热电压和温差, 通过计算可以得到器件 A~D 的塞贝克系数分别为 -1.20, -1.35, -1.50 和 -1.80 mV·K⁻¹。由于在测试器件的输出特性时发现微米线内的电流流动方向是由加热端流向室温端, 这证明了我们生长的铈掺杂 ZnO 微米线的导电类型为 p 型。此外, 还发现器件塞贝克系数的大小随着两电极之间微米线长度的增加而增大, 根据塞贝克系数公式^[20]:

$$S = S_h + S_{ph} \quad (2)$$

其中 S_h 和 S_{ph} 分别为空穴和声子的塞贝克系数, 而且

$$S_{ph} \propto \frac{1}{\mu T k} \quad (3)$$

μ 为迁移率, T 为温度, k 为热导率。由公式(2)和(3)可知, 器件的塞贝克系数随着热导率的降低而变大。根据文献报道热导率会随着纳米线长度的增加

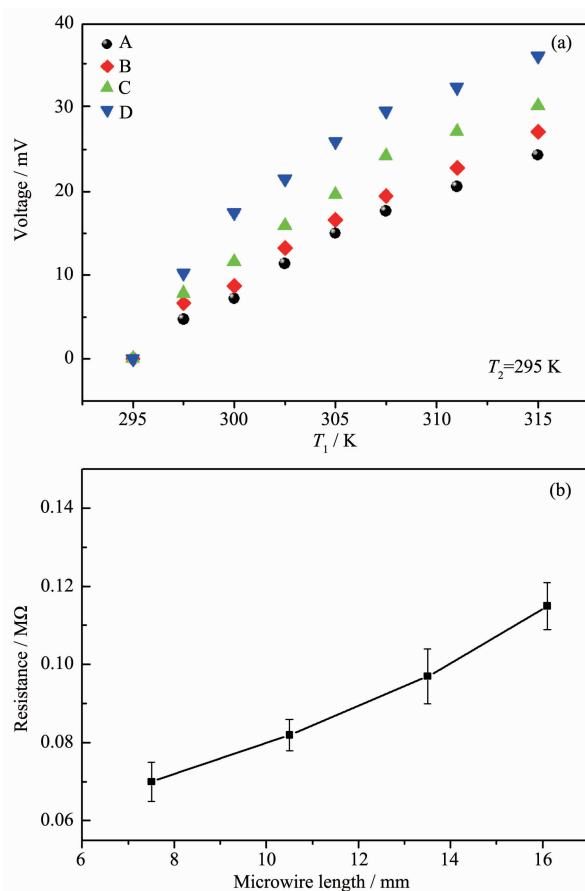


图 6 (a) 不同温度下器件 A~D 的输出电压; (b) 微米线电阻和长度的变化关系

Fig.6 (a) Output voltages of devices A~D under different temperatures; (b) Resistance of the microwires as a function of length

而降低^[21], 因此可以得出器件塞贝克系数的大小随着微米线长度的增加而变大。

铈掺杂 ZnO 微米线的输出功率 P 可以表示为:

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (4)$$

式中 R 为电阻, V 为热电压(输出电压)。铈掺杂 ZnO 微米线的电阻 R 可以通过 I - V 曲线所获得, 获得的不同微米线长度的电阻 R 值如图 6b 所示。将输出电压和 R 值分别代入公式(4)可以得到器件 A~D 的输出功率分别为 8.2, 8.9, 9.3 和 10.8 nW, 获得的 4 个器件的功率值均高于目前文献报道 ZnO 热电发电机的输出功率值 1.94 nW^[22]。

2.3 微米线直径对热电器件输出特性的影响

从铈掺杂 ZnO 微米线阵列中挑选出直径不同但长度相同的微米线, 并制作出热电器件 E~H, 4 个器件中选用的微米线直径分别约为 40, 50, 70 和

100 μm , 两电极之间微米线长度约为 0.75 cm。当器件 E~H 的热端温度由 295 K 升高到 315 K, 而冷端温度保持 295 K 时, 器件的输出电压随热端温度的变化关系如图 7 所示。从图中可以看出当热端温度为 315 K 时, 器件 E~H 的输出电压分别为 24, 22, 19 和 10 mV。这说明当加热端温度相同时, 随着微米线直径的增加, 器件 E~H 的输出电压逐渐降低, 这个结果与 Xu 等报道的 SnTe 纳米线中直径对热电性能的影响相吻合^[23]。此外, 不同微米线直径下获得的电阻 R 值如图 8 所示。可以发现随着微米线直径的增加其电阻值在逐渐减小。

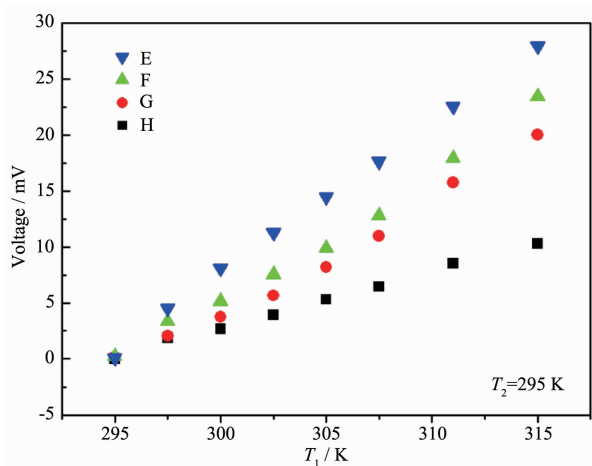


图 7 不同加热温度下器件 E~H 的输出电压

Fig.7 Output voltage of devices E~H under different temperatures

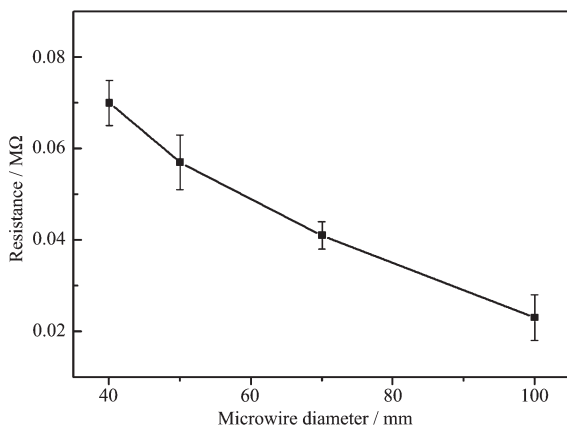


图 8 器件 E~H 微米线电阻和直径的变化关系

Fig.8 Resistance of the microwires as a function of diameter in devices E~H

2.4 器件发电机理研究

加热前, 微米线内的载流子呈现均匀分布, 但当微米线一端加热时, 加热端微米线内的载流子浓度随温度呈指数增加, 由于高温端载流子浓度比低

温端附近高, 所以空穴便从加热端向冷端扩散, 即从左向右扩散, 这样在微米线的冷端 T_2 端就会积累正电荷, 由于正电荷向冷端扩散就会在加热端 T_1 端留下未被补偿离化受主的负电荷, 这样在微米线的内部便会产生一个电场(内建电场), 内建电场的方向由冷端 T_2 端指向加热端 T_1 , 它和空穴的扩散方向正好相反。在内建电场 E 的作用下会使空穴向热端漂移, 当时间较长时漂移和扩散会达到一种动态平衡, 即在恒定的温度下, 器件将表现为恒定的输出电压和电流值。

为了验证我们分析的结果, 对器件 D 进行了测试, 当加热端温度恒定在 315 K, T_2 保持在室温 295 K 时, 其输出电压和电流随加热时间的变化关系如图 9 所示。从图中可以看出, 器件的响应时间为 6 s, 器件的输出电流和电压值分别达到一个恒定值, 其大小约为 300 nA 和 36 mV。当加热端温度恒定时, 发现输出电压和电流会持续输出且在其稳定值上下出现小幅的波动, 且波动幅度分别约为 2 mV 和 23 nA, 这可能是由于加热端温度不稳定以及测试仪器的噪声所引起, 该测试结果说明当微米线两端温差保持不变时, 其输出电压和电流为恒定值, 即微米线内部载流子的扩散和漂移运动达到动态平衡状态。

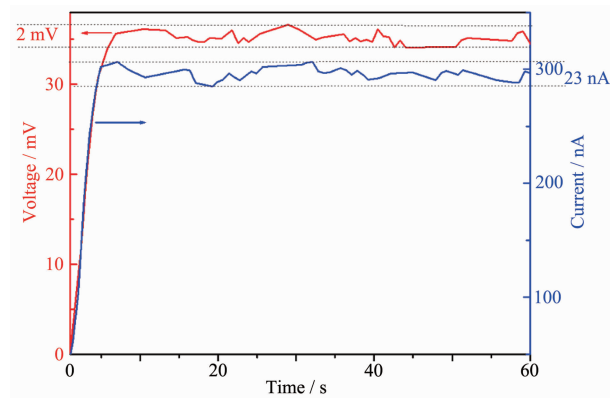


图 9 当加热端 T_1 温度保持 315 K 不变时, 器件 D 的输出电压和电流随时间的变化关系图

Fig.9 Output voltages and currents of device D when the temperature T_1 was maintained at 315 K

3 结 论

采用 CVD 方法, 在无催化剂的条件下, 生长出了铋掺杂的超长、大尺寸 ZnO 微米线, 微米线的平均长度可达 1~2.5 cm。将挑选出的单根铋掺杂 ZnO 微米线制作成热电发电机, 通过测试表明当两电极

之间的温差为 20 K 且两电极间微米线的长度为 1.6 cm 时,器件能够输出的最大电压和最大输出功率分别为 36 mV 和 10.8 nW,且微米线的赛贝克系数约为 $-1.80 \text{ mV} \cdot \text{K}^{-1}$ 。此外,还发现热电器件的输出电压随着铋掺杂 ZnO 微米线长度的增加而增大,而随微米线直径的增加而减小。

参考文献:

- [1] An Q S, Zhang F J, Zhang J, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2016**,**9**:281-322
- [2] Hiralal P, Unalan H E, Amaratunga G A. *Nanotechnol.*, **2012**,**23**:194002
- [3] Wang X L, Shi G Q. *Energy Environ. Sci.*, **2015**,**8**:790-823
- [4] Mai L Q, Tian X C, Xu X, et al. *Chem. Rev.*, **2014**,**114**:11828-11862
- [5] Xue F, Zhang L M, Feng X L, et al. *Nano Res.*, **2015**,**8**(7): 2390-2399
- [6] Mai L Q, Zhang Q J, Nan C W. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**:1701082
- [7] Wang Z L, Song J H. *Science*, **2006**,**312**:242-245
- [8] WANG Yuan-You(王元有), GONG Ai-Qing(龚爱琴), YU Wen-Hua(余文华). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(3):509-518
- [9] Zhao B, Wang F, Chen H Y, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**:3988-3993
- [10] Shi L L, Wang F, Li B H, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2014**,**2**: 5005-5010
- [11] ZHAO Xiao-Hua(赵晓华), SU Shuai(苏帅), WU Guang-Li(武广利), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2017**,**33**(2):276-284
- [12] Yang Y, Qi J J, Guo W, et al. *CrystEngComm*, **2010**,**12**:2005-2007
- [13] Yang Y, Qi J J, Zhang Y, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2010**,**97**: 223113
- [14] Sebald G, Guyomar D, Agbossou A. *Smart Mater. Struct.*, **2009**,**18**:125006
- [15] Feng Q J, Liu J Y, Lu J Y, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2015**,**40**:436-438
- [16] Feng Q J, Liang H W, Mei Y Y, et al. *J. Mater. Chem. C*, **2015**,**3**:4678-4682
- [17] Meyer B K, Alves H, Hofmann D M, et al. *Phys. Status Solidi B*, **2004**,**241**(2):231-260
- [18] Xiu F X, Yang Z, Mandalapu L J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2005**,**87**:152101
- [19] Li Z, Sun Q, Yao X D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2012**,**22**: 22821-22831
- [20] Choi J Y, Cho K, Kim S. *Nanotechnology*, **2013**,**24**:455402
- [21] Chen T G, Yu P, Chou R H, et al. *Opt. Express*, **2010**,**18**: 467-476
- [22] Yang Y, Pradel K C, Jing Q S, et al. *ACS Nano*, **2012**,**6**: 6984-6989
- [23] Xu E Z, Li Z, Martinez J A, et al. *Nanoscale*, **2015**,**7**:2869-2876