

# 热电 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 纳米“弹簧”材料的电化学组装

李晓龙, 邸友莹, 侯小洁, 李燕怡, 陈凤英, 周春生, 元春梅, 黄娜, 魏伟

(商洛学院 陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000)

**摘要:** 为了探索制备具有高热电优值的一维纳米材料, 采用脉冲电化学技术制备了一种热电  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  多层纳米线材料。对电沉积过程的监测结果表明, 电沉积过程中电解液电阻不断增大, 随着电沉积过程的延续, 电解液电阻增大程度越来越小。对电沉积产物进行退火处理, 然后溶解掉模板, 进行 XRD 测试。结果表明, 所制备的产物是  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 同时, 出现很多“卫星峰”, 表明所制备的材料具有超晶格结构。运用 FE-SEM、TEM 对产物形貌进行分析, 模拟了多层纳米线可能的生长机制。结果发现, 所制备的材料是像“弹簧”一样形状的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  多层纳米线, 其生长过程受动力学因素控制。通过对脉冲时间的调节, 可以实现对多层纳米线周期的调制。HRTEM、SAED 分析结果结合 XRD 测试结果表明, 多层纳米线是由  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  构成的单晶材料。

**关键词:** 热电材料; 脉冲电沉积; 多层纳米线; 弹簧; 机制

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)12-4486-07

随着化石燃料能源的逐渐枯竭, 开发清洁的、可再生能源便显得尤为重要。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和电能之间相互转换, 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 2 个方面, 如半导体冰箱、热泵、微电子制造等。相比传统压缩机制冷技术, 由热电材料制成的半导体热电转换器件无任何运动部件、无噪声、零排放, 可小型化, 可用在光电器件和设备、通讯、医疗、航空、潜艇等领域, 以及在工业余热、地热、太阳辐射热、海洋温差、汽车尾气等低品位余、废热的热致发电方面均具有广泛的用途。

高性能热电材料研究和开发是高效率热电转换器件的研制及其应用、商业化的基础和前提。目前的能源回收技术水平不高, 对于分布在工业过程(余热)、环境(太阳热能和地热能)和人体中的大量的低品位热量(373 K 以下)回收效率较差, 热电装置正好有了用武之地。对热电装置的性能评估主要是分析热电材料的品质因数 ( $ZT=S^2\sigma/\kappa$ ), 可以看出, 这取决于塞贝克系数 ( $S$ ), 电导率 ( $\sigma$ ) 和热导率 ( $\kappa$ )。由此可见, 材料要得到高的品质因数, 需要具备高的 Seebeck 系数、高的电导率和低的热导率。但在常规材料中, 这是相当难得的, 因为三者是耦合的, 都是自由电子(包括空穴)密度的函数。

材料的 Seebeck 系数随载流子数量的增大而减小, 电导率和导热系数则随着载流子数量的增大而增大<sup>[1]</sup>。然而, 随着技术的进步, 很多学者试图解除它们之间的相互制约关系。最近, 华中科技大学武汉光电国家研究中心周军教授团队<sup>[2]</sup>研究液态热电电池(LTC), 试图提供更多的方法来解除  $\sigma$  与  $k$  之间的相互制约关系, 通过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 Seebeck 系数( $\sim 3.73$  mV/K), 并抑制 LTCs 中的热导率, 通过设备演示为这种液态热电电池进行低成本热量收集提供了应用实例。中科院上海硅酸盐研究所黄仲夫等人<sup>[3]</sup>研究了  $\text{Cu}_2\text{Se}$  类液态热电材料扩散阻挡层。结果表明, Mo-Mn 金属混合相是与  $\text{Cu}_2\text{Se}$  材料相匹配的扩散阻挡层, 可用以开发具有良好服役性能的  $\text{Cu}_2\text{Se}$  基热电器件。北航赵立东教授课题组<sup>[4-9]</sup>通过开发宽带系高效热电材料, 利用各向异性解耦热传输和电传输之间的矛盾。山东科技大学刘洪权等人<sup>[10]</sup>从原子、纳米、微米等尺度分析能带调控、弱键合、非简谐振动效应、纳米畴散射机制、调幅分解、能量过滤机制、相变现象等物理、化学过程对热电运行行为的影响, 总结了点缺陷、晶界、纳米畴等结构参量对能带结构、载流子自由程、晶格振动模式等物理参量的影响规律。

目前提高热电材料的方法主要有 2 种: 一是对块体

收稿日期: 2020-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(21873063); 商洛学院科研基金(19SKY001)

作者简介: 李晓龙, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 商洛学院陕西省尾矿资源综合利用重点实验室, 陕西 商洛 726000, 电话: 0914-2986027, E-mail: bruce12004623@163.com

热电材料进行掺杂；另一种是降低材料的维度。从二维热电超晶格薄膜，到一维热电纳米线，再到零维量子点材料。低维材料包括量子阱（2D）、量子线（1D）和量子点（0D）。很多理论研究及实验结果均表明，降低材料的维数可以提高热电材料的  $ZT$  值<sup>[11]</sup>。超晶格是一种新型结构的半导体化合物，它是由 2 种极薄的不同材料的半导体单晶材料周期性地交替生长而成的多层异质结构，每层一般含几个到几十个原子层。由于这种特殊结构，半导体超晶格中的电子（或空穴）能量出现新的量子化现象，以致产生许多新的物理性质<sup>[12]</sup>。理论计算证明随着维度的进一步降低可以得到更高的热电优值，但是当维度降低到 0 维即量子点时，材料很难运用到实际器件当中，所以人们最终发现超晶格纳米线可以很好地将这些优势结合起来<sup>[13]</sup>。超晶格中每个单元为一个纳米颗粒，通过控制超晶格纳米线的直径以及结区长度就相当于控制了单个颗粒的大小，由于每个纳米颗粒的热电性能的提高从而可以提高整根超晶格纳米线的热电性能<sup>[14]</sup>。理论研究表明，超晶格热电材料有利于提高热电转换效率，是态密度变化引起的  $S^2\sigma$  和载流子空间限制变化引起的  $\kappa$  共同调制的结果<sup>[15]</sup>：（1）平行于超晶格面的方向上，量子禁闭效应使费米能级附近状态密度增加，使载流子的有效质量增加，从而导致 Seebeck 系数的增加<sup>[16]</sup>；（2）垂直于超晶格面的方向上，低维化结构增加了势阱壁表面声子的边界散射和声子的量子限制效应，阻挡了声子但不妨碍电子传输，因此降低了晶格热导率而不影响电导率<sup>[17]</sup>。（3）消除了载流子的合金散射。量子点超晶格热电材料改变热电性能优值的原因主要是晶格热导率的大大降低<sup>[18]</sup>和 Seebeck 系数的提高。半导体中的热传导是通过晶格振动传输的，Khitun 等<sup>[19]</sup>研究表明，影响电子和声子传输的主要因素是量子点的尺寸大小、相互位置和体积分数。量子点的电性能和热性能可以通过排列量子点的尺寸大小和位移随意裁剪。同时在超晶格材料中由于能带的折叠效应，使能带结构和载流子的有效质量发生变化，产生不同于常规半导体的输运特性，提高态密度，所以超晶格量子阱结构能提高载流子的浓度，其电导率也随之提高<sup>[20]</sup>。

正是由于超晶格量子阱材料在提高热电性能方面具有极大的潜力，所以很多研究者在探索制备超晶格量子阱材料方面做出了很多努力。华中科大 Wen Zhu 等人<sup>[21]</sup>采用电化学原子层外延技术制备了拥有 18 个周期的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  热电超晶格薄膜，用 XRD 的卫星峰和衍射峰来证明了一个周期为 23 nm 的超晶格结构(XRD 出现卫星峰是证明超晶格结构的有效手段)<sup>[21]</sup>。Yoo 等人<sup>[22]</sup>采用电化学方法制备了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/(\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{0.7})_2\text{Te}_3$  热电超晶格纳米线，并采用透射电镜和能谱对其结构进行了研究。

结果表明，超晶格材料每一节的组成和长度可以通过调节沉积电势和时间精确地控制，这对制备其它超晶格纳米线具有巨大的指导意义。中科院固体物理研究所的 Xue 等人<sup>[23]</sup>采用直接电沉积的方法制备了 Bi/Sb 超晶格纳米线阵列，超晶格纳米线中每一节的长度可以通过改变沉积时间、沉积电势和电解液中  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{Sb}^{3+}$  离子的浓度来控制，同时还用这种电化学方法制备了 4 种不同周期结构的 Bi/Sb 超晶格纳米线。中科大 Xiaoguang Li 等人<sup>[24]</sup>采用模板辅助的脉冲电沉积方法，建立在对 Bi-Sb-Te 电解液深度研究的基础上制备了周期为 10 nm 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}$  热电多层纳米线阵列，场发射扫描电镜和透射电镜观察发现，制备的材料具有大量、连续、多节的特点，研究表明通过调节沉积时间，每一节的长度和长度比可以有效地对其进行调制。李晓光课题组还对过饱和的 Bi-Te 纳米线阵列通过简单的退火工艺合成了  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$  多层异质结构的纳米线阵列，这为制备异质结构纳米线阵列提供了一种简单易行的参考策略<sup>[25]</sup>。另外，中科院固体物理研究所李广海课题组采用电化学方法制备了 Bi/BiSb 超晶格纳米线，并研究了超晶格纳米线生长过程的热力学和动力学行为，该工作有助于理解电沉积纳米线的生长过程，为晶体生长理论提供了重要的实验数据<sup>[26]</sup>。美国普渡大学 Zhang 等人<sup>[27]</sup>提出了具有潜在热电应用的 Te-基纳米线异质结的设计原则，制备了 Te- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  异质结构，并热压后测量了热电性能。结果表明，Te- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  异质结构材料展示了极大的 Seebeck 系数和大大降低的热导率，这将导致热电优值的极大提升。美国西北大学的 Hurst 等人<sup>[28]</sup>综述了硬模板方法合成多层一维纳米杆，评价了使用金属、半导体、高分子等合成多层一维纳米杆和纳米线方面的进展，并讨论了这些多层纳米材料在磁性能、自组装、电子、生物学、催化和光学方面的应用。加州大学伯克利分校的 Peidong Yang 等人<sup>[29]</sup>介绍了半导体纳米线在能量转换（包括热电应用）以及电化学能量存储方面的应用，介绍了纳米线基的光伏设备，指出纳米线比相应的薄膜在制备光伏设备上更具有优势；同时，Peidong Yang 团队<sup>[30]</sup>采用 PLA-CVD 法合成了不同直径的 Si/SiGe 纳米线并对其热导特性进行了研究。结果表明，超晶格纳米线相比于同样的超晶格薄膜的热导下降了 1 个数量级，此外，直径为 50 nm 的 Si/SiGe 超晶格纳米线比纯 Si 纳米线的热导下降了 1 倍。这些说明了超晶格纳米线确实可以有效降低晶格热导，具有潜在提高热电性能的能力。

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  及其衍生物是室温下最具潜力的热电材料， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  的晶体结构如图 1a 所示<sup>[31]</sup>，晶体结构呈现层状结构，具有斜方六面体六角形对称结构，室温下六方晶胞的晶胞常数是： $a=0.38$  nm,  $c=3.05$  nm。Bi 原子和 Te 原

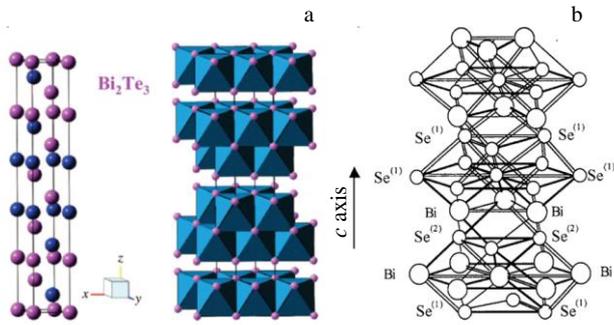


图 1 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 的晶体结构及 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的晶体结构

Fig.1 Crystal structures of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (a) (the blue atoms are Bi and the pink atoms are Te<sup>[31]</sup>) and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (b) (big: Bi, small: Se<sup>[32]</sup>)

子以强的共价键结合在一起,相邻的 Te 层之间以弱的范德华键结合在一起。作为二维层状材料的一种, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有显著的热电和光电性能,同时具有良好的生物活性和生物相容性,引起了科学家的广泛关注,其晶体结构见图 1b<sup>[32]</sup>。像 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 一样, Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 也具有层状结构,有相似的相图,也是窄带系半导体( $E_g=0.24$  eV),属于三方晶系,具有六角形晶胞单元,  $R\bar{3}m$  (166)空间群。结合其晶胞参数可知,这 2 个化合物的失配度较小。在前期的研究工作<sup>[33,34]</sup>中,采用多电位阶跃方法成功制备了 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Bi 和 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>Se/Te 多层异质结纳米线阵列材料,据调研所知,还没有发现采用脉冲电流沉积法制备热电 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 多层纳米线材料,作为制备热电超晶格纳米线材料的预研究,考虑到 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 和 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 之间较小的晶格错配度(超晶格材料常常是由晶格错配很小的材料层交替排列而成,由于超晶格是外延生长的,所以较小的晶格错配有利于外延生长),在本研究中,首次采用这种电化学技术尝试制备热电 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 纳米线阵列材料,并对其物相与形貌进行表征,对其生长机理进行探讨分析。

## 1 实验

TeO<sub>2</sub>, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, SeO<sub>2</sub> 和 HNO<sub>3</sub> 均购买自国药试剂上海有限公司,均为分析纯级别,AAO 购买自美国 Whatman 公司。采用 10 mmol/L TeO<sub>2</sub>、30.5 mmol/L Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、7.5 mmol/L SeO<sub>2</sub> 和 0.1 mol/L HNO<sub>3</sub> 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 min,以此作为电解液,供电沉积使用。然后采用循环伏安法找到目标产物 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 各自的还原电位以及对应的电流值,以此作为电流阶跃法所使用的电流值进行电沉积试验。以 ITO/Au/AAO 复合电极为工作电极,铂片(面积为 1 cm<sup>2</sup>)

作为对电极,饱和甘汞电极(SCE)作为辅助电极,构成三电极体系。复合电极的制备方法是先在 AAO 的一面镀上一层金膜作为电沉积种子层,然后贴在 ITO 玻璃上。采用 CHI660E(上海辰华仪器)电化学工作站进行材料的制备,设定脉冲时间为: Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, 40 s; Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 20 s。电沉积结束后,取出带有沉积物(样品 1)的工作电极,在 5 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 24 h,然后取出,用清水冲洗 3 遍,室温晾干后,置于瓷舟中,在管式炉中退火(氩气气氛保护),退火后取出待表征,退火条件为: 300 °C/4 h。

对退火之后的样品 1 采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)进行 XRD 测试,来检测材料的物相结构。采用 JEOL, JSM5510LV 型场发射扫描电镜和透射电镜(Philips Tecnai20)观察所制备样品的显微形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热电材料制备过程

图 2 是脉冲电流沉积法制备多层纳米线的电势-时间曲线。图 2a 是整个电沉积过程的电势-时间曲线。图 2b 是部分放大(2000 s 到电沉积结束)的电势-时间曲线。从图 2a 可以看出,刚开始电沉积的时候,电势瞬间开始下降,然后曲线整体趋缓。这是因为,在电沉积刚开始发生阶段,由于目标产物颗粒开始在氧化铝模板的纳米孔里开始沉积导致整个电极体系的电阻增大所致,相同的现象出现在文献[26]里。如果没有制备的半导体热电材料出现,AAO 模板的一面是金膜,另一面是电解液,整个电路导通,电阻较小,当半导体热电材料开始慢慢生长出来,模板一面是金膜,另一面由先前的导电电解液瞬间变成了半导体,电阻瞬间变大,导致整个体系的电压瞬间下降,直到金膜完全被半导体热电材料铺满,该阶段结束。随后,进入产物稳定生长的第 2 阶段,在这一阶段,目标产物开始稳定地生长,电势变化也随之趋缓。为了对这一阶段的电势-时间曲线看得更仔细,图 2b 便是截取了这一阶段的电势-时间曲线,从图上可以清晰地看出双电流脉冲,同时还可以发现,整体图形依然继续向下运行,也就是说,随着电沉积的继续进行,整个体系的电阻依然是增大的,只是增大的幅度越来越小。这是因为,当 AAO 模板其中一面作为种子层的金膜被半导体热电材料完全铺满后,半导体热电材料开始纵向生长,虽然材料厚度不断增大,整个体系的电阻越来越大,但是在这个阶段电阻增大的速度已经没有第 1 阶段大,也就是金膜没有被完全铺满的阶段电阻增速大,导致在曲线上看到虽然在这个阶段电势也是下降的,但相比第 1 阶段下降的幅度已经平缓了很多。图 3 是目标产物在 AAO/Au 复合电极上的生长示意图。

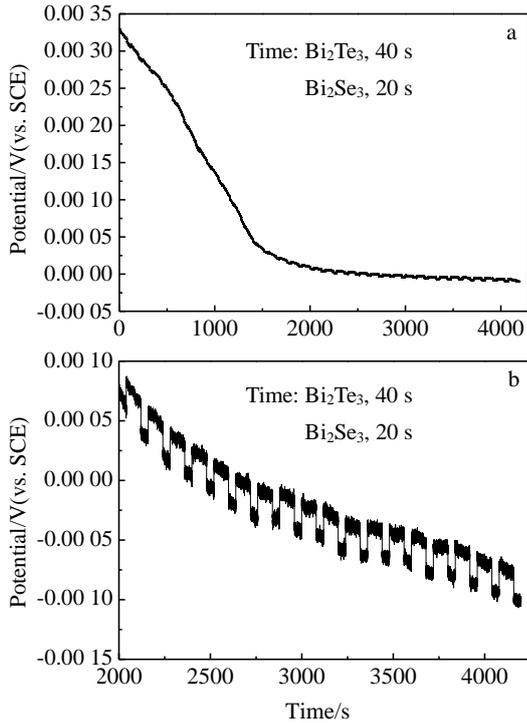


图 2 脉冲电流沉积法制备多层纳米线的电势-沉积时间曲线  
Fig.2 Potential-deposition time curves of multi-layered nanowires prepared by pulsed-electrodeposition: (a) the whole deposition course and (b) the deposition time from 2000 s to the end

2.2 物相分析

图 4 是电沉积产物的 XRD 图谱，图中所有的衍射峰与标准卡片号为 (01-085-0439) 的  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和标准卡片号为 (01-089-2008) 的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  相对应。同时，可以发现，经过此种电化学方法制备的多层纳米线材料， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  在 (210) 晶面发生了择优取向， $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  在 (011) 晶面发生了择优取向；并且，从图 4 也可以清楚地看到，有很多个卫星峰出现，就好比多于一个衍射峰组成 1 个大峰。众所周知，表征超晶格材料常用的手段有 3 种：(1) X 射线衍射；(2) 扫描隧道显微镜；(3) 透射电子显微镜。其中一个很重要的手段就是通过 XRD 测试，谱图中往往会有“卫星峰”的出现。所谓的“卫星峰”就是在 XRD 谱图上在一个主峰两侧会出现几级伴峰，或者是出现一个由若干个衍射峰组成的“鼓包”形状的衍射峰。从图 4 中的物相分析 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  两相) 以及众多“卫星峰”的出现，进一步预示电沉积产物  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  具有超晶格结构物相上的一些特点。

2.3 形貌观察

为了研究脉冲时间对形貌，也就是对多层纳米线周期长度的影响，改变脉冲时间为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , 10 s;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 10 s,

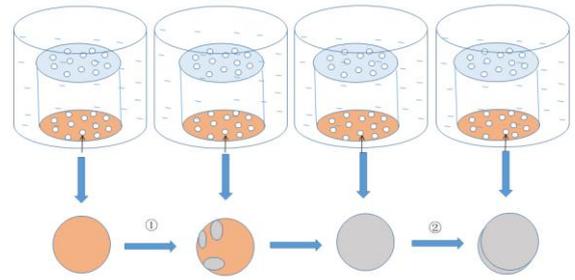


图 3 纳米“弹簧”晶体生长示意图  
Fig.3 Schematic diagram of the crystal growth course of nano-spring

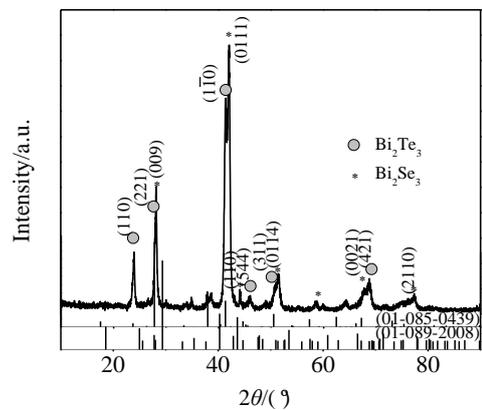


图 4 电沉积纳米“弹簧”的 XRD 图谱  
Fig.4 XRD patterns of the nano-spring prepared by pulsed-electrodeposition

制备了另外一个样品 (样品 2)。样品 1 和样品 2 的场发射扫描电镜(FE-SEM)照片几乎没有区别，其形貌如图 5a 所示。从图 5a 中可以看到，溶解了模板之后，纳米线失去了支撑，纷纷倒下并靠在一起。纳米线大约为十几个微米的长度。图 5b 是在脉冲电流保持时间稍长情况下制备的样品 1 的透射电镜照片。总体来看，形貌犹如插图中的“弹簧”一样，一圈圈环绕的形状，仔细观察，可以很清楚地看出该样品是由 2 种颜色迥异的两相组成，结合图 4 的 XRD 图谱，可以推断出这两相分别对应于  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  2 种物质。图 5c、5d 是在较短脉冲电流保持时间下电沉积制备的样品 2 不同角度的 TEM 照片。从照片上可以看出，脉冲时间较短的情况下，两相其中一相非常稀少，甚至出现偶尔的小空洞。这说明作为实验参数的脉冲电流保持时间可以改变多层纳米线每一周期中不同材料的厚度，从而改变了每一个周期的长度。所以，可以通过改变脉冲电流的保持时间来实现对每一个周期的长度进行控制的目的。总体来看，样品

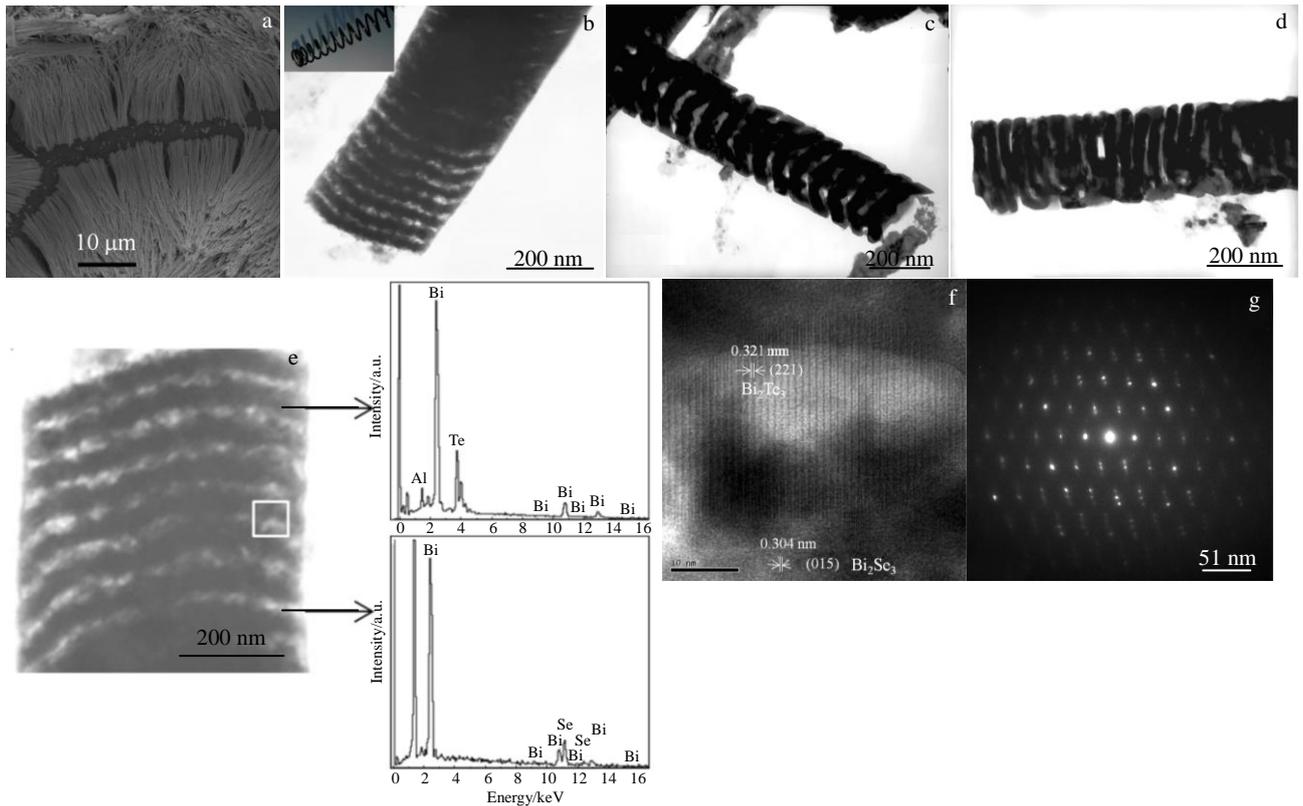


图 5 纳米线“弹簧”形貌

Fig.5 FE-SEM image of sample 1 (a); TEM image of sample 1 (b); TEM images of sample 2 (c, d); TEM image and the corresponding EDS spectra of sample 1 (e); HRTEM image (f) and the corresponding SAED pattern (g) of the marked zone in Fig.5e

2 的形貌还是呈现“弹簧”形状。同时，从图 5b、5c、5d 还可以推断出， $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  2 种材料的沉积速率有着明显的差异，但是对于沉积速率较慢的物质来讲，如果进一步延长其沉积时间，可以增加其在多层纳米线每一周期中的厚度。

从图 5b~5d 可以看出，“弹簧”形状的多层纳米线每一个周期中的 2 种材料，都是遵循“弯曲”的生长模式来生长的。电沉积纳米线的生长过程是由热力学和动力学相互竞争来决定的。如果能够透彻地理解这一竞争过程，可以实现对电沉积纳米线的生长过程和性质的精准控制。如果纳米线生长过程完全被动力学行为控制，则制备的纳米线遵循非水平形状的“弯曲”生长模式；如果纳米线生长过程受热力学控制，则制备的纳米线按照水平的生长模式一层层生长<sup>[24]</sup>。而本实验结果制备的“弹簧”状纳米线的每一个周期并非水平形状生长，图 5c 中呈现“弯曲”形状，而图 5d 中的“弹簧”的每个周期无固定形状，所以可以推测本试验过程中纳米线的生长过程由“动力学”行为控制，整个体系是一个热力学非平衡态。所以可以推测，如果要改变本工作中多层纳米线每一个周期的形状，变为“平板水平”形状，可

以通过向电解液中加入合适的表面活性剂来改变体系的动力学因素，使得整个体系由热力学因素来控制而实现。

图 5e 是对样品 1 纳米线的黑色部分和白色所做的 EDS 分析，由图可知，黑色部分为  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ，而白色部分为  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ，和 XRD 结果相对应。图 5f、5g 分别是图 5e 中标记部分对应的高分辨透射电镜(HRTEM)像和选区电子衍射(SAED)花样。从图 5f 中可以看出所标记的相邻部分含有不同的晶格条纹，分别对应  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  两相。而从图 5g 中可以看出有两套衍射斑点，明显的不是一相物质，而是至少包含两相物质，结合前面 XRD 结果可知，图 5g 是由  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  两相物质的 2 套衍射斑点叠加而成的；同时，从图 5g（规则的点阵排列）还可知，制备的多层纳米线阵列由单晶材料构成。研究结果为纳米材料的晶体生长理论提供了重要的实验数据。

### 3 结 论

1) 首次采用脉冲电流技术，成功制备了热电  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$  多层纳米线组成的纳米“弹簧”形状热电材料。

2) 沉积过程可以分为 2 个阶段, AAO 一面溅射的金膜被沉积的半导体纳米材料未铺满的第 1 阶段和铺满后填充 AAO 孔洞的第 2 阶段。无论第 1 阶段还是第 2 阶段, 整个体系的电阻均是增大的(相比电沉积未开始阶段而言), 只是在第 2 阶段体系电阻增大的幅度逐渐趋缓。

3) 所制备的材料是目标产物 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 多层纳米线, 衍射峰中“卫星峰”的出现更进一步证实了所制备材料“多层”的本质。

4) 所制备的材料是“弹簧”形状的多层纳米线阵列, 通过对脉冲时间的调节, 可以实现对多层纳米线每一周期长度进行调控的目的。

5) 制备的多层纳米线是单晶材料。

#### 参考文献 References

- [1] Luo Ting(罗婷), Ren Shan(任山). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2006, 20(2): 50
- [2] Yu Boyang, Duan Jiangjiang, Cong Hengjiang *et al. Science*[J], 2020, 370(6514): 342
- [3] Huang Zhongfu(黄仲夫), Gu Ming(顾明), Qiu Pengfei(仇鹏飞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(4): 1352
- [4] Yu Xiao, Wang Dongyang, Zhang Yang *et al. Journal of American Chemical Society*[J], 2020, 142(8): 4051
- [5] Xiao Yu, Zhao Lidong. *Science*[J], 2020, 367(6483): 1196
- [6] He Wenke, Wang Dongyang, Wu Haijun *et al. Science*[J], 2019, 365: 1418
- [7] Chang Cheng, Wu Minghui, He Dongsheng *et al. Science*[J], 2018, 360: 778
- [8] Zhao Lidong, Tan Gangjian, Hao Shiqiang *et al. Science*[J], 2016, 351(6269): 141
- [9] Zhao Lidong, Lo Shihhan, Zhang Yongsheng *et al. Nature*[J], 2014, 508: 373
- [10] Liu Hongquan(刘洪权), Chu Zhiying(楚志颖), Cui Hongzhi(崔洪芝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2018, 47(3): 1013
- [11] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Sun X *et al. Physics of the Solid State*[J], 1999, 41(5): 679
- [12] Li Ying(厉英), Wang Shulan(王淑兰), Zhang Dayong(张大勇) *et al. Materials Reports(材料导报)*[J], 2005, 19(9): 23
- [13] Dames C, Chen G. *J Appl Phys*[J], 2004, 95: 682
- [14] Wang Wei(汪伟). *Thesis for Doctorate(博士学位论文)*[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2008
- [15] Balandin A, Wang K L. *Journal of Applied Physics* [J], 1998, 84(11): 6149
- [16] Hicks L D, Dresselhaus M S. *Physical Review B*[J], 1993, 47(19): 12 727
- [17] Broido D A, Reinecke T L. *Physical Review B*[J], 1995, 51(19): 13 797
- [18] Khitun A, Liu J, Wang K L. *Applied Physics Letters*[J], 2004, 84(10): 1762
- [19] Khitun A, Wang K L, Chen G. *Nanotechnology*[J], 2000, 11(4): 327
- [20] Xing Xueling(邢学玲), Min Xinmin(闵新民). *Materials Reports(材料导报)*[J], 2007, 21(2): 19
- [21] Zhu Wen, Yang Junyou, Zhou Dongxiang *et al. Langmuir*[J], 2008, 24(11): 5919
- [22] Yoo B Y, Xiao F, Bozhilov K N *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(2): 296
- [23] Xue F H, Fei G T, Wu B *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2005, 127(44): 15 348
- [24] Wang Wei, Zhang Genqiang, Li Xiaoguang. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(39): 15 190
- [25] Wang Wei, Lu Xiaoli, Zhang Tao *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(21): 6702
- [26] Dou Xincun, Li Guanghai, Lei Hechang. *Nano Letters*[J], 2008, 8(5): 1286
- [27] Zhang Genqiang, Fang Haiyu, Yang Haoran *et al. Nano Letters* [J], 2012, 12(7): 3627
- [28] Hurst S J, Payne E K, Qin L D *et al. Angewandte Chemie International Edition*[J], 2006, 45: 2672
- [29] Hochbaum A I, Yang P D. *Chemical Reviews*[J], 2010, 110(1): 527
- [30] Li D Y, Wu Y Y, Fan R *et al. Applied Physics Letters*[J], 2003, 83(15): 3186
- [31] Tritt T M, Subramanian M A. *MRS Bulletin*[J], 2006, 31(3): 188
- [32] Cui Hongmei, Liu Hong, Li Xia *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 2004, 177(11): 4001
- [33] Xue Zhen, Li Xiaolong, Yu Demei. *Superlattices and Microstructures*[J], 2014, 74: 273
- [34] Li Xiaolong, Cai Kefeng, Li Hui *et al. Superlattices and Microstructures*[J], 2010, 47(6): 710

## Electrochemical Assembly of Thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nano-Spring Materials

Li Xiaolong, Di Youying, Hou Xiaojie, Li Yanyi, Chen Fengying, Zhou Chunsheng, Yuan Chunmei, Huang Na, Wei Wei  
(Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, China)

**Abstract:** Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> multi-layered nanowire arrays with the spring morphology were fabricated by pulsed current electrodeposition. Also, the deposition course was monitored by electrochemical workstation connected with a computer. It is found that the whole resistance of the three-electrode electrochemical system gradually increases, but the increase amplitude of the resistance becomes smaller and smaller with the extension of electrodeposition process. And then, the electrodeposited products were annealed, and the template was dissolved for XRD test. XRD results analysis show that the as-deposited multi-layered nanowire arrays are Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> nanowires. Meanwhile, there are some “satellite peaks” appearing in the XRD pattern, conforming that the as-fabricated materials has superlattice structure. The phase structure and morphology were characterized by FE-SEM and TEM, and the possible growth mechanism of multi-layered nanowires was simulated. The morphology of the as-prepared materials is spring-like multi-nanowires, maybe was controlled mainly by kinetics factors. By adjusting the pulse time, the period of the multi-layered nanowires can be modulated. The HRTEM and SAED results show that the multi-layered nanowires are single crystal materials composed of Bi<sub>2</sub>Te and Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

**Key words:** thermoelectric materials; pulsed-electrodeposition; multi-layered nanowires; spring; mechanism

---

Corresponding author: Li Xiaolong, Ph. D., Associate Professor, Shaanxi Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Tailings Resources, Shangluo University, Shangluo 726000, P. R. China, Tel: 0086-914-2986027, E-mail: bruce12004623@163.com