

循环伏安法沉积 Bi-Te 合金及其光学性能的研究

杨艳, 曾志刚, 杨鹏辉, 张春, 胡志宇
(上海大学纳微能源研究所, 上海 200444)

摘要: 采用循环伏安法成功在 Ti 膜上沉积得到了可见光到近红外波段低反射率的 Bi-Te 合金镀层, 并研究了镀层的结构、形貌和光学性质。X 射线衍射分析结果表明沉积得到的镀层是以 Bi_2Te_3 为主的多晶结构; 扫描电子显微镜分析显示利用循环伏安法可以得到类似“黑硅”的有序粗糙表面; 紫外可见近红外分光光度计对其光学性能的测试表明该镀层在 300 ~ 1700 nm 整个波段的反射率在 5% 以内。

关键词: 循环伏安; Bi-Te 合金; 纳米颗粒; 反射率; 光学性能

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0042-03

Deposition of Bi-Te alloy by cyclic voltammetry method and its optical properties

YANG Yan, ZENG Zhi-gang, YANG Peng-hui, ZHANG Chun, HU Zhi-yu

(Institute of Nano/Micro Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Alloy coatings of Bi-Te are successfully deposited onto Ti film substrate by cyclic voltammetry method with low reflectivity. The structure, morphology and optical properties of Bi-Te alloy coating are studied. The results of XRD analysis indicate that the coating is mainly the Bi_2Te_3 polycrystalline. The SEM analysis show that the ordered textured surface like “black silicon” can be obtained by cyclic voltammetry method. The UV-VIS-NIR spectra shows that the reflectivity of the coating is below 5% for wavelengths from 300 nm to 1700 nm.

Key words: cyclic voltammetry; Bi-Te alloy; nanoparticle; reflectivity; optical properties

新能源的开发利用是解决环境污染和能源短缺问题的重要途径, 太阳能、风能、核能、生物能等多种绿色能源正在迅速发展并逐步走向商业化^[1]。由热电材料制成的热电器件能直接进行热能与电能的相互转换, 在发电和致冷等方面都具有重要的应用前景^[2-3]。其中 Bi_2Te_3 及其合金是目前研究最成熟、应用最广泛的一类热电材料, 它在室温下具有比其他材料优异的热电性能^[4]。

基于电化学沉积镀膜的诸多优点^[5], 笔者采用循环伏安法成功在 Ti 膜上沉积得到了有着类似“黑硅”^[6]有序粗糙表面的 Bi-Te 合金镀层, 它在 300 ~ 1700 nm 的可见光到近红外宽波段具有低反射率, 再加上 Bi-Te 及其合金良好的热电性能^[7-8], 该方法得到的镀层能够更有效地吸收热能并转化为电能, 在热光伏发电和热电发电的综合运用中有着重要的应用价值。

1 实验部分

1.1 实验装置及电极体系

采用传统的三电极体系。为保证工作电极上电

场分布的均匀性和电极制作的重复性, 笔者自行设计掩模板, 采用微加工工艺进行工作电极的制作, 利用光刻工艺在 Si(100) 单晶片上做出电极的图形 (直径 1 cm 的圆及引线), 其余部分被光刻胶覆盖, 用磁控溅射的方法在图形上沉积 500 nm 的 Ti 膜, 然后将光刻胶洗去。电极使用之前用丙酮超声 5 min, 氮气吹干。辅助电极为 2 cm × 2 cm 的铂网, 参比电极为饱和甘汞电极。工作电极和辅助电极相距 2.5 cm, 整个反应在 500 mL 烧杯中进行, 信号源是 CHI660D 电化学工作站。

1.2 溶液配制及样品表征

实验在室温下进行, 实验中使用的是去离子水和分析纯试剂。0.008 mol/L 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01 mol/L 的 TeO_2 溶于 1 mol/L 的 HNO_3 , 加热至 70℃, 同时 1300 r/min 进行搅拌, 直到溶质完全溶掉。每次沉积都采用新鲜溶液进行, 沉积前通入氮气 10 min, 以排除溶解氧的干扰。沉积后的电极经以下 3 步清洗: ① 0.1 mol/L 的硝酸; ② 去离子水; ③ 乙醇。

采用 Max-2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行

收稿日期: 2011-03-21

作者简介: 杨艳 (1985-), 女, 硕士生; 胡志宇 (1965-), 男, 博士, 教授, 研究方向为热电材料与微型热电器件, 通讯联系人, zhiyuhu@shu.edu.cn。

镀层的物相结构分析,采用 JSM-6700F 高分辨扫描电子显微镜(SEM)进行镀层的表面形貌表征,采用 Lambda 900 紫外-可见-近红外分光光度计测量样品的全反射光谱。

2 结果与讨论

2.1 镀层形成机制

用循环伏安法在 Ti 膜上沉积 Bi-Te 合金,扫描速率为 0.05 V/s。如图 1 所示,由高电位向低电位扫描,在 0.70 V 出现还原电流,低于 0.70 V 时,电流增大,在 0.45 V 出现一个还原峰,此时电极上产生灰色雾状沉积,表明 Bi-Te 合金在阴极的 Ti 膜上开始沉积,但该沉积物十分不稳定且被溶解掉,当扫描至低于 0.30 V 时,电流开始迅速增大,可以观察到黑色沉积物产生,需要注意的是,电位过低会产生析氢,妨碍合金的形成,并破坏合金的致密性,所以选择扫描范围很重要。根据扫描结果,笔者把负向扫描范围定在 0.00 V,防止发生析氢。到达 0.00 V 之后,开始向正电位扫描,在 0.27 V 出现氧化峰,这时 Bi-Te 的腐蚀速度最快。Bi-Te 合金在多个还原氧化的过程中沉积到 Ti 膜衬底上。

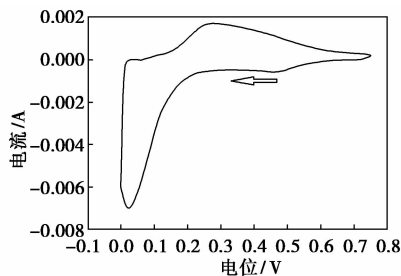
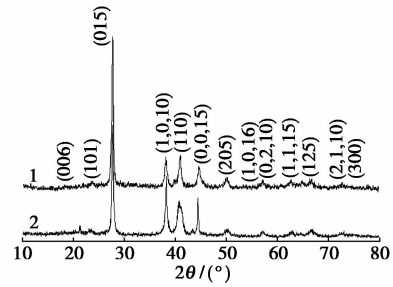


图 1 Bi-Te 沉积的循环伏安曲线

2.2 结构研究与表面形貌

图 2 为 2 种不同参数循环伏安法沉积的镀层 XRD 谱图。可以看到除了 1 个杂质峰 (2θ 为 44.46) 之外,其余的衍射峰与化合物 Bi_2Te_3 的 XRD 标准衍射卡片 08-027 (Bi_2Te_3) 相对应。由于双组分物质的电化学沉积过程中,沉积物的组分比与沉积电流大小密切相关,而采用的循环伏安法制备过程中电流大小是连续变化的,所以得到的镀层可能是多种比例混合的多物相组成,但从 XRD 谱图的分析可以看出,用不同参数制备的镀层均主要以 Bi_2Te_3 相为主。2 种参数所制备膜的衍射峰都较为尖锐,有较好的结晶度,而在 (015) 方向有最强的峰,表明此方向的结晶度最高,沿此方向择优生长,择优生长的方向依赖于沉积条件。其他峰的出现表明沉积物

为多晶结构。



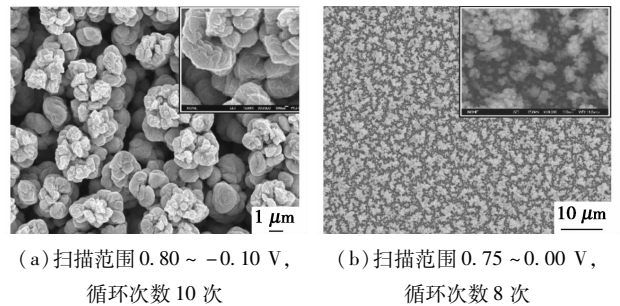
1—扫描范围 0.80 ~ -0.10 V, 循环次数 10 次;

2—扫描范围 0.75 ~ 0.00 V, 循环次数 8 次

碲铋矿- Bi_2Te_3

图 2 不同参数循环伏安方法沉积 Bi-Te 镀层的 XRD 谱图

用循环伏安法沉积的 Bi-Te 合金镀层表面形貌如图 3 所示。图 3(a) 中的镀层是由小于 $1 \mu\text{m}$ 的颗粒堆积而成的准有序结构,但颗粒之间的间隔大小不一,由 3(a) 中的高倍图可以看出,每个颗粒上有着复杂的纹路和更小的纳米级的颗粒,可以看出它的最初生长方式是针状生长,这与 Michel 等^[9]得到的结论是一致的。



(a) 扫描范围 0.80 ~ -0.10 V, 循环次数 10 次

(b) 扫描范围 0.75 ~ 0.00 V, 循环次数 8 次

图 3 不同参数的循环伏安法沉积的 Bi-Te 镀层的扫描电镜照片

图 3(b) 给出的是另一组参数沉积镀层的形貌图,该组沉积时严格控制了析氢的发生,能够一定程度上阻止团簇的产生,使得到的结构更为致密。可以看到镀层是由 100 nm 左右的纳米颗粒组成,该结构的形成表明可以利用循环伏安法沉积得到 Bi-Te 合金纳米颗粒。图 3(b) 中最上面一层分布着较大的团簇颗粒,表明随着扫描次数的增多,团簇现象愈加明显。Gan 等^[10]采用多孔铜作模板,利用恒电位沉积的方法也同样得到了 100 nm 左右的纳米颗粒。

2.3 光学性能研究

图 4 给出了循环伏安法沉积得到的 Bi-Te 合金镀层在 300 ~ 1700 nm 波段的全反射光谱。可以看到,2 种镀层在整个测量波段都有较低的全反射率,

即使在近红外波段,全反射率也在5%以内。

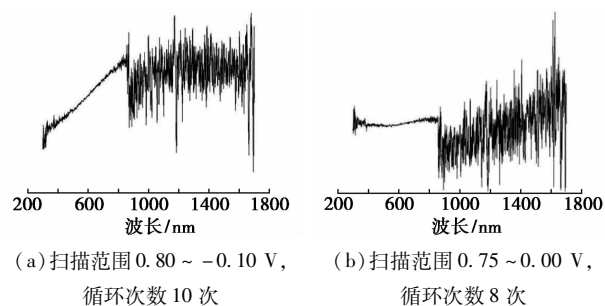


图4 循环伏安法沉积的Bi-Te镀层的紫外-可见-近红外全反射光谱

图4(a)中Bi-Te合金镀层的反射率随波长的减小有递减的趋势,在800~1700 nm波长范围,反射率为4.7%~5.0%;波长在小于800 nm的可见光区域,反射率几乎呈线性递减趋势,300 nm时,反射率只有3%。可见这种结构对可见光有着更好的吸收性。这种性能依赖于镀层的表面形貌。对于粗糙表面,当组成单元在水平尺度上小于入射波长,而垂直尺度即深度上等于或大于波长时,会造成多重反射,使入射波限制在粗糙表面^[11]。对于图3(a)中的镀层,微米级的颗粒堆积而成的单元限制了红外波段的光,而颗粒上的微观结构和更小的纳米级的颗粒则很大程度上降低了可见光的反射。

图4(b)中的纳米级Bi-Te合金镀层在300~1700 nm的整个波段的反射率都低于2%,比图3(a)中镀层的反射率更低。针对图3(b)中镀层形貌,对该结果给出如下解释:镀层是由100 nm左右的纳米颗粒组成,对短波有较好的散射作用,而同时镀层中有许多纳米颗粒形成的尺寸不一的团簇,这些团簇极为复杂的表面很大程度上散射较长波段的光,并造成光的多次入射,增加入射光与镀层的作用,从而降低了测试范围内的全波段的反射率。

通过以上分析可以看出,用循环伏安法沉积得到的Bi-Te合金镀层在300~1700 nm的宽波段范围有着很低的反射率(低于5%),还有至少95%的光被镀层吸收。不管怎样,该镀层都是可见光和热辐射的良好储能器,方便这些能量的后续利用,特别是在薄膜热电发电和薄膜热光伏发电方面的利用。

3 结语

采用循环伏安法在Ti基底上沉积得到了Bi-Te合金镀层,并得到了大范围100 nm左右的纳米颗粒,而且利用该方法得到了类似“黑硅”的有序粗糙表面。对它们的光学反射性能进行了测试,发现其在300~1700 nm的整个波段的反射率都很低,在5%以下,再加上Bi-Te合金是一种良好的热电材料,用该方法得到的镀层能够更有效地将吸收的热能转化为电能,在热光伏发电和热电发电中有着重要的应用价值。

参考文献

- [1] Sun S, Fan Z, Wang Y, *et al.* Organic solar cell optimizations[J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(6): 1429-1443.
- [2] Bell E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. *Science*, 2008, 321(5895): 1457-1461.
- [3] Hendricks T J, Karri N K. Micro- and nano-technology: A critical design key in advanced thermoelectric cooling systems[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2009, 38(7): 1257-1267.
- [4] Snyder J G, Toberer E S. Complex thermoelectric materials[J]. *Nature Materials*, 2008, 7: 105-114.
- [5] Liu Peng, Tong Yexiang, Yang Qiqin. Electrochemical preparation and application of nanomaterials [J]. *Electrochemistry*, 2006, 12(2): 119-124.
- [6] Ma L, Zhou Y C, Jiang N, *et al.* Wide-band “black silicon” based on porous silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88: 171907.
- [7] Bassi A L, Bailini A, Casari C S, *et al.* Thermoelectric properties of Bi-Te films with controlled structure and morphology[J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105: 124307.
- [8] Ferhat M, Liautard B, Brun G, *et al.* Comparative studies between the growth characteristics of Bi₂Te₃ thin films deposited on SiO₂, Si(100) and Si(111) [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1996, 167: 122-128.
- [9] Michel S, Diliberto S, Boulanger C, *et al.* Galvanostatic and potentiostatic deposition of bismuth telluride films from nitric acid solution: Effect of chemical and electrochemical parameters[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 277: 274-283.
- [10] Gan Y X, Sweetman J, Lawrence J G. Electrodeposition and morphology analysis of Bi-Te thermoelectric alloy nanoparticles on copper substrate[J]. *Materials Letters*, 2010, 64: 449-452.
- [11] Chattopadhyay S, Huang Y F, Jen Y J, *et al.* Anti-reflecting and photonic nanostructures[J]. *Materials Science and Engineering: R*, 2010, 69: 1-35. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统: <http://www.chemmedia.com.cn/GOTOWEB/contribute.html>.