

## 气相传输法制备大尺寸单晶 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 纳米片、纳米带

李小帅<sup>1</sup>, 王增梅<sup>1,2</sup>, 朱鸣芳<sup>3</sup>, 王善朋<sup>2</sup>, 陶绪堂<sup>2</sup>, 陆 骏<sup>1</sup>, 陈兴涛<sup>1</sup>, 徐佳乐<sup>1</sup>

(1. 东南大学 江苏省土木工程材料重点实验室, 南京 211189; 2. 山东大学 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100; 3. 东南大学 江苏省先进金属材料高技术研究重点实验室, 南京 211189)

**摘 要:** 低维  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米材料是最新研究发现的一种新型三维拓扑绝缘体材料, 在微电子器件和传感器领域具有广阔的应用前景。本研究采用气相传输法在真空石英管中合成了大尺寸单晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带。通过 XRD、EDS、Raman、SEM 等手段对  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带的物相结构、组成、表面形貌等进行表征。测试结果表明: 气相传输法合成的单晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带相纯度高, 结晶性能好, 均是{001}取向;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片水平尺寸大, 约为 15~180  $\mu\text{m}$ ;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带长度达 860  $\mu\text{m}$ , 宽度约 5  $\mu\text{m}$ 。根据不同温度下制备的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带 SEM 照片及其不同方向结合能的差异, 分析了其可能的生长机制: 在较高温度下沿<001>和<10 $\bar{1}$ 0>方向生长速度快, 生成大尺寸单晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片; 在较低温度下, 沿<11 $\bar{2}$ 0>方向生长速度快, 生成大尺寸单晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带。这些研究结果完善了大尺寸  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米材料的制备工艺, 有望在微电子器件领域得到商业化应用。

**关 键 词:** 气相传输法;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带

中图分类号: TB34 文献标识码: A

## Synthesis of Jumbo-size Single Crystalline $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ Nanoplates and Nanoribbons by Vapor Transportation

LI Xiao-Shuai<sup>1</sup>, WANG Zeng-Mei<sup>1,2</sup>, ZHU Ming-Fang<sup>3</sup>, WANG Shan-Peng<sup>2</sup>,  
TAO Xu-Tang<sup>2</sup>, LU Jun<sup>1</sup>, CHEN Xing-Tao<sup>1</sup>, XU Jia-Le<sup>1</sup>

(1. Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China; 2. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan, 250100, China; 3. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

**Abstract:** Low-dimensional  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanomaterials were discovered to be new three-dimensional (3D) topological insulators (TIs) recently, which have broad application prospect in the field of microelectronic devices and sensors. Single crystalline  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates (NPs) and nanoribbons (NRs) with jumbo size were synthesized in the vacuum quartz tube *via* vapor transportation. The crystal structure, composition and morphology of the as-prepared  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  NPs and NRs were analyzed by XRD, EDS, Raman and SEM. It is found that both of the two specimens are well-crystallized in the direction of {001} with a high purity.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  NPs have a large lateral size of 15-180  $\mu\text{m}$ , while  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  NRs have a large length of 860  $\mu\text{m}$  and a width of about 5  $\mu\text{m}$ . Besides, the probable growth mechanism is proposed based on the analysis of the SEM images of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  NPs and NRs prepared at different temperatures and the binding energy difference along different directions.  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  has a quicker growth speed along <001> and <10 $\bar{1}$ 0> directions in relatively high temperature to form single crystalline NPs with large lateral size, while it

收稿日期: 2014-02-27; 收到修改稿日期: 2014-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(51002029); 山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题(KF1107)

Natural Science Foundation of China(51002029); Opening project for State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, China(KF1107)

作者简介: 李小帅(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: lixsseu@163.com

通讯作者: 王增梅, 教授. E-mail: zmwangster@gmail.com

grows faster along  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  direction in lower temperature to get single crystalline NRs with large length. All these results not only improve the preparation process of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanomaterials with jumbo size, but also promote the commercial use in the field of microelectronic devices.

**Key words:** vapor transportation;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons

$\text{A}_2\text{B}_3$  ( $\text{A}=\text{Bi}, \text{Sb}$ ;  $\text{B}=\text{Se}, \text{Te}$ ) 硫族化合物作为传统的热电材料, 因其室温下具有优异的热电性能, 一直是热电领域的研究热点<sup>[1-2]</sup>。近年来, 传统热电材料开始向低维方向发展。理论预测与实验研究均表明, 低维材料具有更高的热电优值<sup>[3-4]</sup>, 因为低维化使材料费米面附近载流子具有更高的态密度, 同时增加了界面处声子散射, 并且降低了晶格热导率。此外, 近几年的研究表明,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  是一种新型的三维拓扑绝缘体材料<sup>[5-7]</sup>, 具有表面导电、内部绝缘的特性。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  因其简单的能带结构(表面有一个狄拉克锥)和较宽的体带系(0.3 eV), 使其成为研究拓扑绝缘性质的理想材料。Xiu 等<sup>[8]</sup>制备了  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  电子器件, 系统研究了各种拓扑特性(自旋量子霍尔效应、Aharonow-Bohm 效应等); Liu 等<sup>[9]</sup>在研究上述特性的同时, 探究了其超导近邻特性与电子传输特性的关系。这些研究使得其在下一代自旋器件、光学器件、光敏器件及低能耗电子器件中具有潜在的应用前景<sup>[10-12]</sup>。然而, 对于块状  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 在费米面附近具有很高的体能带密度, 掩盖了拓扑绝缘体表面态的独特物性, 因此必须控制过量的体载流子<sup>[13]</sup>。迄今为止, 材料工作者尝试了很多方法降低体载流子<sup>[14-15]</sup>。研究表明, 增大  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  比表面积是一种有效的方法, 制备低维  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带随之成为研究的热点之一。

目前报道的制备  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带的方法很多, 主要有溶剂热法<sup>[16]</sup>、化学浴沉积<sup>[17]</sup>(CBD)、分子束外延法<sup>[18-19]</sup>(MBE)、机械剥离<sup>[3]</sup>等。气相传输法(Vapor Transportation, VT)是近年来研究较多的一种方法, Kong<sup>[20]</sup>、Zhao<sup>[21]</sup>、Li<sup>[22]</sup>等先后分别用 VT 法合成了  $\text{Bi}_2\text{Se}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$  纳米片、纳米带。然而他们制备的纳米片、纳米带尺寸较小, 且有的使用 Au 纳米粒子作为催化剂, 不可避免的会掺入到样品中, 引入杂质, 掩盖低维  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的拓扑绝缘特性, 这些都会限制低维  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  材料的实际应用。本研究采用 VT 法制备了水平尺寸达几百微米甚至毫米级的超大尺寸  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带, 并对其物相与形貌进行了分析表征, 重点探究了其可能的生长机制, 完善了大尺寸  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带的制备工艺, 有望加快低维  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  材料的商业化生产应用

步伐。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带的制备分两步进行: 1) 制备  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体, 提供原料; 2) 利用 VT 法生长  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带。具体制备过程如下:

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体采用高温真空熔炼制备, 过程如下: 1) 按照化学计量比称取一定量的铋粉和硒粉, 装入内径 15 mm 的石英管中, 用分子泵将石英管抽真空至  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 并密封; 2) 将石英管倾斜放入真空管式炉中, 升温至 750 °C, 并保温 70 h, 随炉冷却至室温, 打开石英管, 得到  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片采用 VT 法制备, 过程如下: 1) 将上述制备好的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体研磨成粉末, 称取 0.1 mmol  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  粉末, 装入一端封闭内径 8 mm 的石英管一端, 另一端垂直放入 Si 衬底, 抽真空至  $3 \times 10^{-3}$  Pa, 密封石英管; 2) 将石英管水平放入真空管式炉中, 原料端温度设置为 700 °C, 衬底端温度设为 350 °C ~ 450 °C, 保温 24 h, 随炉冷却。实验装置示意图如图 1 所示。

### 1.2 样品表征

样品的物相结构采用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8-Discover, Cu K $\alpha$  辐射)进行表征; 利用能谱仪(EDS, genesis) 分析样品的元素含量; 采用共聚焦拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR UV-Visible)进一步对物相进行鉴定, 分析样品的结构。采用场发射扫描电镜(SEM, Sirion 200, 20 kV)分析样品的表面形貌特征。

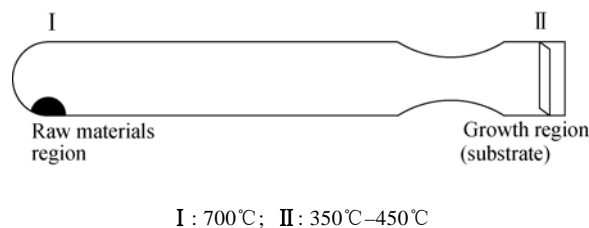


图 1 气相传输法制备  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带实验装置示意图  
Fig. 1 Schematic of experimental setup for the synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates and nanoribbons with vapor transportation

2 结果与讨论

2.1 物相与结构分析

图 2 为高温真空熔炼制备的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体, 呈银白色金属光泽。该块体被敲碎后, 会得到很多  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  薄片。仔细观察发现, 这些薄片是由厚度更小的很多薄片组成, 显示出  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的层状结构特征。层间结构致密, 表明合成了质量较好的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的 XRD 图谱如图 3 所示。从图中可以看出,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的所有衍射峰都与其标准衍射图谱(JCPDS 33-214)相吻合, 且衍射峰强度较高, 没有杂峰出现, 表明合成的是纯  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  相, 且结晶性很好。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体的三个主峰是 (006)、(0, 0, 15)和(0, 0, 21), 都属于{001}晶面族, 此外, 在{101}面上有较低的两个衍射峰出现, 分别为 (104)和(1, 0, 16), 说明合成的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体主要是 (001)取向, 还有部分为(101)取向。而  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和纳米带仅有三个取向为(006)、(0, 0, 15)和(0, 0, 21) (该峰被基底  $\text{SiO}_2$  强烈的衍射峰掩盖, 没有单独显示)的主峰, 均属于{001}晶面族, 在{101}晶面



图 2 高温真空熔炼制备的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体  
Fig. 2 Bulk  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  synthesized by vacuum melting at high temperature

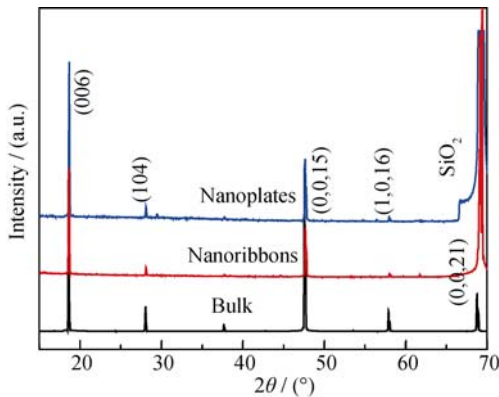


图 3  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体、纳米片和纳米带的 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of bulk  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons

有极微弱的衍射峰出现, 可以忽略不计, 表明 VT 法制备的均为{001}取向的大尺寸单晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和纳米带。

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的能谱图(EDS)如图 4(a, b)所示, 强烈的 Si 峰来自衬底。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带中元素 Bi 和 Se 的化学计量比分别为 40.11: 59.89 和 39.11: 60.89, 均近似于 2: 3, 可以看成是  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的标准化学计量比, 表明合成的是纯的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  相。

采用拉曼光谱法分析了  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  材料的组成和结构<sup>[23]</sup>, 图 5 为  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的拉曼光谱图, 激发波长为 514 nm, 光斑作用直径约 1  $\mu\text{m}$ 。受限于仪器波数测量范围, 本实验只得到  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的两个高波数特征峰  $E_{1g}^2$  和  $A_{1g}^2$ ,  $E_{1g}^2$  表示层间面内振动模式(in-plane vibrational mode), 原子在面内沿水平方向振动;  $A_{1g}^2$  表示面外振动模式(out-plane vibrational mode), 原子沿垂直于面方向振动<sup>[24]</sup>, 峰值高低反映了其振动强弱。图中两特征峰分别对应 131  $\text{cm}^{-1}$  和 174  $\text{cm}^{-1}$ , 与其标准拉曼特征峰值一致, 表明合成的是纯  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  相。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

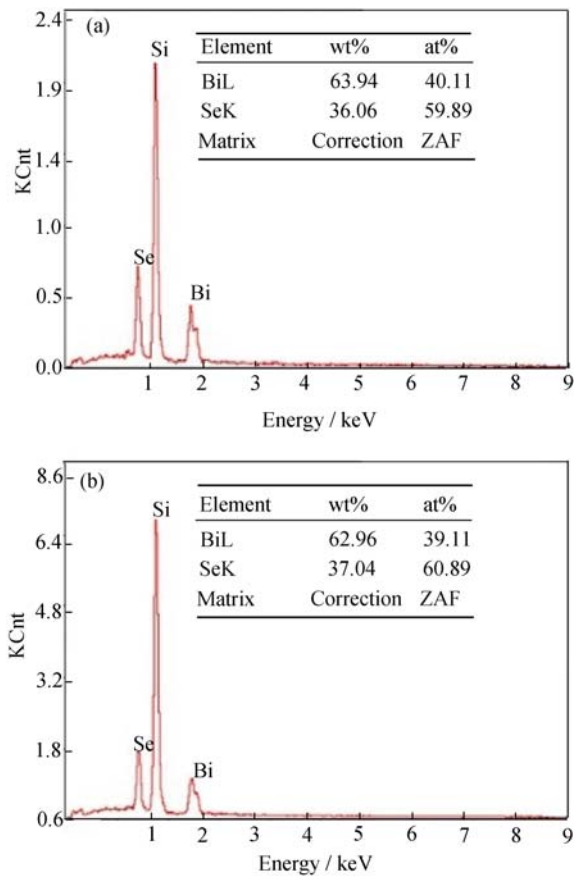


图 4  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片(a)和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带(b)的 EDS 图谱  
Fig. 4 EDS spectra of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates (a) and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons (b)

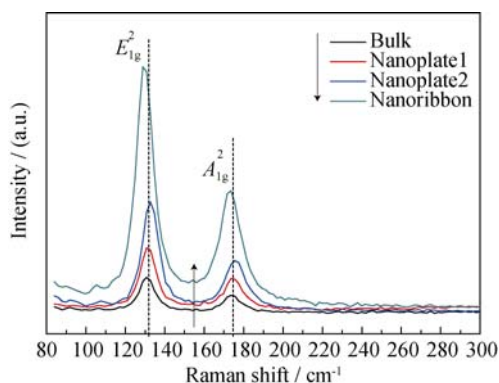


图 5  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体、纳米片和纳米带的 Raman 光谱

Fig. 5 Raman spectra of bulk  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons

块体的特征峰很弱, 明显低于  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带, 因为  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  块体厚度大, 原子的振动受到极大限制, 极化率降低, 因此振动较弱;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的峰值最强, 主要是纳米带较窄, 且厚度相对较小, 原子振动受到的限制作用最小, 极化率较高, 因此具有较大的振动强度<sup>[25]</sup>; 两个  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片的峰值强度介于块体与纳米带之间, 且二者之间有少量差异, 这与两纳米片的厚度及微区结构差异有关。仔细观察还可发现,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的特征峰发生了红移(red shift), 约  $3\sim 4\text{ cm}^{-1}$ , 可能是缺陷引起的声子限域效应, 使得能隙减小, 产生红移<sup>[26]</sup>。

## 2.2 样品形貌及生长机理分析

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和纳米带的制备可以通过调节衬底温度来控制。当衬底温度为 $\sim 450^\circ\text{C}$ 时, 得到  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片; 当衬底温度为 $\sim 350^\circ\text{C}$ 时, 得到  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带。

图 6(a~d)为 $\sim 450^\circ\text{C}$ 时得到的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片的扫描电镜照片。图 6(a, b)中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片呈规则的平行四边形形状, 两个夹角分别为  $60^\circ$ 和  $120^\circ$ , 水平尺寸约  $15\sim 180\text{ }\mu\text{m}$ , 可以看成是  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  本征六边形结构沿(0001)面结合。而纳米片表面光滑, 无明显杂质。图 6(c, d)中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片水平尺寸约  $20\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ , 从图 6(c)中可以明显看出, 该纳米片的右下角长出一个尺寸约  $3\text{ }\mu\text{m}$  的六边形  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片, 3 个面形成台阶(如图中箭头所示)。图 6(d)中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片为规则的六边形形状, 层状结构清晰可见(如图中箭头所示), 层与层之间以台阶方式堆叠, 属于典型的台阶生长机制<sup>[10, 27]</sup>: 原子以底部晶格为模板, 按本征结构形核长大, 逐渐产生台阶, 是一个螺旋长大的过程。

图 6(e~h)为 $\sim 350^\circ\text{C}$ 时制备的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带的扫描

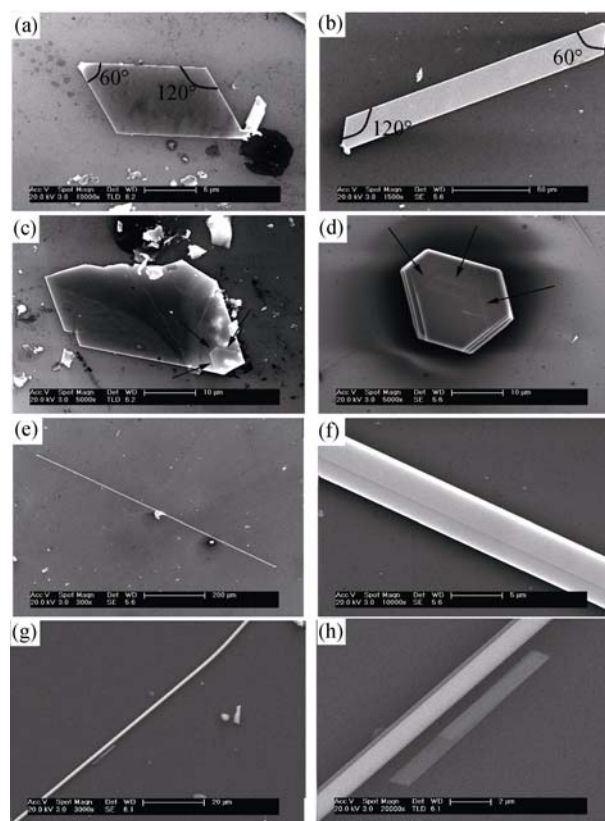


图 6 不同放大倍数下  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片(a~d)、 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带(e~h)的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates (a~d) and  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons (e~h) at different magnifications

描电镜照片。图 6(e)中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带长度达  $860\text{ }\mu\text{m}$ , 宽度约  $5\text{ }\mu\text{m}$ , 高倍图像显示纳米带表面平整, 粗糙度很低, 足以用来制备  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  微电子器件, 图 6(g)中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带尺寸相对较小, 长度约  $100\text{ }\mu\text{m}$ , 宽度约  $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 。该纳米带上部覆盖一层尺寸更大更薄的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带, 可能是依附在该纳米带上生长所得。此外, 在该纳米带旁边, 长出一个长度约  $10\text{ }\mu\text{m}$ , 宽度约  $1.6\text{ }\mu\text{m}$  的超薄  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带, 可以清晰看到衬底。在该纳米带下面, 同样有一个尺寸稍小的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带, 可能是依附在该纳米带上生长。

基于不同温度下制备的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片和纳米带的 SEM 照片, 本实验分析了  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  可能的生长机制。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  是层状菱形斜六面体晶体结构, 在 $\langle 001 \rangle$ 方向由组成为  $\text{Se-Bi-Se-Bi-Se}$  的一个个单元层组成<sup>[28-29]</sup>, 层内原子由很强的共价键连接, 而单元层之间靠很弱的范德华力连接。由于各向异性的结构特征,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  不同面之间结合能不同, 因此沿不同方向的生长速率不同<sup>[30]</sup>。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  沿 $\langle 001 \rangle$ 和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向的结合能高于 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向, 在较高温度( $\sim 450^\circ\text{C}$ )时, 气体分子有很高的能量, 足以克服 $\langle 001 \rangle$ 方向和 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向的结合能, 因此在该方向有较高的

生长速率, 进行外延和堆叠生长, 生成图 6(a~d) 所示  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片; 当温度较低时( $\sim 350^\circ\text{C}$ ), 气体分子能量不足以克服  $\langle 001 \rangle$  方向和  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  方向的结合能,  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方向的生长起主导作用, 生成图 6(e~h) 中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带。可以推测, 如果进一步降低形核温度(能量仍足以克服结合能), 很可能会生成  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米线, 这一假设也在 Yan 等<sup>[30]</sup>的研究中得到验证。

### 3 结论

利用 VT 法, 成功在真空石英管中合成了超大尺寸单晶  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带。 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片水平尺寸大, 约为  $15\sim 180\ \mu\text{m}$ , 相纯度高, 结晶性好;  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带长度达  $860\ \mu\text{m}$ , 宽度约  $5\ \mu\text{m}$ , 结晶性能好, 足以用来制备  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  微电子器件。根据  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片、纳米带不同方向结合能不同, 分析了其在不同温度下的生长机制; 在较高温度下倾向于沿  $\langle 001 \rangle$  和  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  方向按外延和螺旋生长机制生成大尺寸  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米片; 温度较低时, 倾向于沿  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$  方向生成超长  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米带。这些研究结果丰富了大尺寸  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  纳米材料的制备方法, 有望推动其在微电子器件领域的商业化应用。

### 参考文献:

- [1] HICKS L D, DRESSELHAUS M S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**(19): 12727–12731.
- [2] HEREMANS J P, THRUSH C M, MORELLI D T. Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates. *J. Appl. Phys.*, 2005, **98**: 063703–063708.
- [3] TEWELDEBRHAN D, GOYAL V, BALANDIN A A. Exfoliation and characterization of bismuth telluride atomic quintuples and quasi-two-dimensional crystals. *Nano Lett.*, 2010, **10**: 1209–1218.
- [4] QI XIAO-LIANG, ZHANG SHOU-CHENG. Topological insulators and superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 2011, **83**(4): 1057–1110.
- [5] CAO HE-LIN, XU SU-YANG, MIOTKOWSKI I, *et al.* Structural and electronic properties of highly doped topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  crystals. *Phys. Status Solidi RRL*, 2013, **7**: 133–135.
- [6] ZHANG QIAN-FAN, ZHANG ZHI-YONG, ZHU ZHI-YONG, *et al.* Exotic topological insulator states and topological phase transitions in  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  heterostructures. *ACS Nano*, 2012, **6**(3): 2345–2352.
- [7] WANG JING, ZHU BANG-FEN. Elastic scattering of surface states on three-dimensional topological insulators. *Chin. Phys. B*, 2013, **22**(6): 067301–067309.
- [8] XIU FA-XIAN, ZHAO TONG-TONG. Topological insulator nanostructures and devices. *Chin. Phys. B*, 2013, **22**(9): 096104–096117.
- [9] LIU YI, MA ZHENG, ZHAO YAN-FEI, *et al.* Transport properties of topological insulators films and nanowires. *Chin. Phys. B*, 2013, **22**(6): 067302–067315.
- [10] MIN Y, MOON G D, KIM B S, *et al.* Quick, controlled synthesis of ultrathin  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanodiscs and nanosheets. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 2872–2875.
- [11] CHEN Y L, CHU J H, ANALYTIS J G, *et al.* Massive dirac fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator. *Science*, 2010, **329**: 659–662.
- [12] KIRSHENBAUM K, SYERS P S, HOPE A P, *et al.* Pressure-induced unconventional superconducting phase in the topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**(8): 087001–087005.
- [13] KONG DE-SHENG, KOSKI K J, CHA J, *et al.* Ambipolar field effect in Sb-doped  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplates by solvothermal synthesis. *Nano Lett.*, 2013, **13**: 632–636.
- [14] PENG HAI-LIN, LAI KE-JI, KONG DE-SHENG, *et al.* Aharonov-Bohm interference in topological insulator nanoribbons. *Nat. Mater.*, 2010, **9**: 225–229.
- [15] ZHANG YI, HE KE, CHANG CUI-ZU, *et al.* Crossover of the three-dimensional topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  to the two-dimensional limit. *Nat. Phys.*, 2010, **6**: 584–588.
- [16] ZHANG GEN-QIANG, WANG WEI, LU XIAO-LI, *et al.* Solvothermal synthesis of V–VI binary and ternary hexagonal platelets: the oriented attachment mechanism. *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**(1): 145–150.
- [17] SUN ZHENG-LIANG, CONG SHENG, FU LIU, *et al.* A general strategy to bismuth chalcogenide films by chemical vapor transport. *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**: 2351–2355.
- [18] CHEN XI, MA XU-CUN, HE KE, *et al.* Molecular beam epitaxial growth of topological insulators. *Adv. Mater.*, 2011, **23**: 1162–1165.
- [19] XIE MAO-HAI, GUO XIN, XU ZHONG-JIE, *et al.* Molecular-beam epitaxy of topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (111) and (221) thin films. *Chin. Phys. B*, 2013, **22**(6): 068101–068108.
- [20] KONG DE-SHENG, DANG WEN-HUI, J. CHA J, *et al.* Few-layer nanoplates of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  with highly tunable chemical potential. *Nano Lett.*, 2010, **10**: 2245–2250.
- [21] ZHAO YI-MIN, HUGHES R W, SU ZI-XUE, *et al.* One-step synthesis of bismuth telluride nanosheets of a few quintuple layers in thickness. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**: 10397–10401.
- [22] LI HUI, CAO JIE, ZHENG WEN-SHAN, *et al.* Controlled synthesis of topological insulator nanoplate arrays on mica. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 6132–6135.
- [23] KIM T H, BAECK J H, CHOI H, *et al.* Phase transformation of alternately layered Bi/Se structure to well-ordered single crystalline  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  structures by a self-organized ordering process. *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**: 3737–3746.
- [24] DANG WEN-HUI, PENG HAI-LIN, LI HUI, *et al.* Epitaxial heterostructures of ultrathin topological insulator nanoplate and graphene. *Nano Lett.*, 2010, **10**: 2870–2876.
- [25] ZHANG JUN, PENG ZE-PING, SONI A, *et al.* Raman spectroscopy of few-quintuple layer topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoplatelets. *Nano Lett.*, 2011, **11**: 2407–2414.
- [26] SONI A, ZHAO YAN-YUAN, YU LI-GEN, *et al.* Enhanced thermoelectric properties of solution grown  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  nanoplatelet composites. *Nano Lett.*, 2012, **12**: 1203–1209.
- [27] LIU H W, YUAN H T, FUKUI N, *et al.* Growth of topological insulator  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ultrathin films on Si (111) investigated by low-energy electron microscopy. *Crystal Growth & Design*, 2010, **10**(10): 4491–4493.
- [28] CHA J J, KOSKI K J, CUI Y. Topological insulator nanostructures. *Phys. Status Solidi RRL*, 2013, **7**: 15–25.
- [29] KOSKI K J, WESSELLS C D, REED B W, *et al.* Chemical intercalation of zerovalent metals into 2D layered  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  nanoribbons. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**: 13773–13779.
- [30] YAN YUAN, LIAO ZHI-MIN, ZHOU YANG-BO, *et al.* Synthesis and quantum transport properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  topological insulator nanostructures. *Nature*, 2013, **3**: 1264–1268.