

柔性 $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$ 薄膜的磁控溅射制备与热电性能研究

葛泽生¹, 刘苗¹, 汤哲¹, 周岩², 万舜³, 宗鹏安¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211800; 2. 南京师范大学 物理科学与技术学院, 南京 210023; 3. 乌镇实验室, 桐乡 314500)

摘要: 碲化铋基材料因具有优异的室温热电性能而得到广泛研究。但碲化铋具有本征脆性, 如何制备柔性高热电性能碲化铋基材料成为热电领域的难点。本研究采用磁控溅射技术在聚酰亚胺 (PI) 衬底上沉积了 $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$, 成功制备了非(00 l)层状取向柔性 p 型热电薄膜, 并研究了磁控溅射工作气压对热电性能的影响。结果表明, 在 0.7 Pa 磁控溅射工作气压下, 由于晶粒尺寸大、结晶性高, 迁移率提升, 同时载流子浓度得到优化, 达到 $5.78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 室温功率因子(PF)达到 $1660 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。此外, 该薄膜具有优异的机械柔性, 在弯曲半径为 5 mm 时, 薄膜电阻率变化小于 10%, 在循环弯曲 600 次后, 薄膜塞贝克系数变化小于 5%。基于该柔性薄膜, 设计并集成了由四个 p 型热电臂 (5 mm × 25 mm × 767 nm) 组成的柔性热电器件。当温差为 30 K 时, 柔性热电器件的输出电压达到 18.5 mV, 功率密度达到 $44.80 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。基于该热电器件的触碰传感语言输出设计有望用于语言辅助与人机交互应用。本研究为高性能柔性碲化铋基热电薄膜的磁控溅射制备与性能优化提供了重要参考。

关键词: $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$; 磁控溅射; 薄膜; 柔性热电器件

中图分类号: TQ125 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)11-1237-08

Flexible $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$ Thin Films: Magnetron Sputtering Preparation and Thermoelectric Properties

GE Zesheng¹, LIU Miao¹, TANG Zhe¹, ZHOU Yan², WAN Shun³, ZONG Peng'an¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China; 2. School of Physics and Technology, Nanjing Normal University, Nanjing 210023, China; 3. Wuzhen Laboratory, Tongxiang 314500, China)

Abstract: Bismuth telluride-based materials have been extensively studied due to their outstanding thermoelectric performance at room temperature. However, bismuth telluride is inherently brittle, which poses a significant challenge in developing flexible bismuth telluride-based materials with high thermoelectric performance remains in thermoelectric research. In this study, a non(00 l) layered flexible p-type thermoelectric thin film was fabricated by depositing $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$ onto polyimide (PI) substrates using magnetron sputtering technology, with a systematic investigation of the effect of sputtering pressure on thermoelectric properties. The results show that at 0.7 Pa sputtering pressure, its mobility is enhanced due to the large grain size and high crystallinity, its carrier

收稿日期: 2025-03-30; 收到修改稿日期: 2025-05-26; 网络出版日期: 2025-06-03

基金项目: 国家自然科学基金-NSAF 联合基金(U2230131)

Joint Fund of the National Natural Science Foundation of China and NSAF (U2230131)

作者简介: 葛泽生(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: zsge37@njtech.edu.cn

GE Zesheng (1998-), male, Master candidate. E-mail: zsge37@njtech.edu.cn

通信作者: 宗鹏安, 教授. E-mail: pazong@njtech.edu.cn; 周岩, 副教授. E-mail: yan.zhou@nnu.edu.cn

ZONG Peng'an, professor. E-mail: pazong@njtech.edu.cn;

ZHOU Yan, associate professor. E-mail: yan.zhou@nnu.edu.cn

concentration is optimized to $5.78 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, and its room-temperature power factor (PF) reaches $1660 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$. In addition, the film exhibits excellent mechanical flexibility, showing less than 10% variation in resistivity at a bending radius of 5 mm and less than 5% variation in Seebeck coefficient after 600 cycles of bending. Furthermore, a flexible thermoelectric device comprising four p-type thermoelectric legs ($5 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 767 \text{ nm}$) was designed and fabricated based on this film. The device demonstrates promising performance, generating an output voltage of 18.5 mV, with a power density reaching $44.80 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ under a temperature difference of 30 K. Touch-sensitive linguistic output design of the device demonstrates promising potential for language assistance applications. This work provides valuable insights into the magnetron sputtering preparation of high-performance flexible bismuth telluride-based thermoelectric materials and the optimization of their properties.

Key words: $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$; magnetron sputtering; thin film; flexible thermoelectric device

柔性电子器件在电子皮肤、可穿戴设备、人机交互等领域展示出广阔的应用前景^[1-2]。其中,可穿戴电子设备近年来在日常生活有诸多应用,人们的生活带来极大的便利^[3]。然而,目前大多数可穿戴电子产品都依赖传统电池作为电源^[4],需要频繁充电,长时间使用不便。热电转换技术可以通过塞贝克效应将环境热能直接转换为电能,成为一种极具潜力的替代电源技术。碲化铋基热电材料,得益于其独特的电子结构和声子输运特性,表现出优异的室温(300~400 K)热电性能,因而备受关注^[5]。但块状碲化铋材料脆性强,难以满足柔性发电应用需求^[6]。制备碲化铋基柔性热电材料,使其紧密贴合弯曲热源,从而最大限度收集热量为可穿戴电子设备供电,是当前热电领域的研究热点之一。

在柔性基底上沉积或印刷碲化铋薄膜是一类柔性热电材料制备技术,包括化学气相沉积^[7]、丝网印刷^[8]、电沉积^[9]以及磁控溅射^[10]等方法。磁控溅射的工艺参数可调、成膜质量高、制备效率高、基底选择性广,得到了广泛研究。目前大部分碲化铋基磁控溅射研究均使用二元和三元靶材,基于其他多元靶材的磁控研究较少。采用多组分合金靶(三种以上元素)可实现热电性能调控。研究表明,在 p 型碲化铋基块体合金材料中,由于铜与铋的电负性及原子半径相差较小,铜在铋碲合金中更易进入铋位,其作为受体掺杂可以引入额外空穴,提高载流子浓度。同时微量 Cu 掺杂可以抑制 p 型碲化铋基材料的本征激发,进而提升热电性能^[11-13]。本工作基于成分优化的 Cu 掺杂靶材,经磁控溅射制膜后,有望优化薄膜热电性能。

目前,已有大量研究报道了碲化铋磁控溅射薄膜的热电性能。例如,JOO 等^[14]通过射频共溅射 Bi_2Te_3 薄膜,并结合择优取向控制,实现了 $970 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 的室温 PF。TAKASHIRI 等^[15]在溅

射 Bi_2Te_3 薄膜时调控氩氢气比例,使其室温 PF 达到 $900 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。目前高性能碲化铋基薄膜均在(00 $\bar{1}$)择优取向向上获得。DONG 等^[16]基于 Te 辅助生长法在 Bi_2Te_3 中引入额外 Te 原子,实现晶粒在(00 $\bar{1}$)晶面择优取向生长,其 PF 达到 $\sim 3000 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。ZHU 等^[17]通过退火后处理工艺诱导 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 薄膜从(01 $\bar{5}$)晶面向(00 $\bar{1}$)晶面生长,PF 达到 $4820 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 。尽管非(00 $\bar{1}$)层状取向碲化铋薄膜的 PF 普遍低于(00 $\bar{1}$)取向^[18-19],但非(00 $\bar{1}$)层状取向在工艺上更容易获得,如何在非(00 $\bar{1}$)层状取向碲化铋薄膜上突破 $1500 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ 的 PF 是当前的难点。

为优化非(00 $\bar{1}$)层状取向碲化铋基柔性热电薄膜的性能,本研究基于 p 型 $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$ (CBST) 靶材,通过直流磁控溅射技术在 PI 衬底上沉积了柔性 CBST 薄膜,系统研究了磁控溅射工作气压对微结构与热电性能的影响。

1 实验方法

1.1 热电薄膜的制备方法 with 器件集成

靶材制备: 首先按化学计量比称量高纯 Cu 块(99.99%, Alfa)、Bi 颗粒(99.99%, Alfa)、Sb 颗粒(99.99%, Alfa)和 Te 颗粒(99.99%, Alfa)物料,真空封管后在 1373 K 下熔融 12 h,水淬后在 673 K 下退火 120 h。将退火后的铸锭砸碎并研磨至细粉后,装入石墨模具进行真空热压烧结($<10 \text{ Pa}$)。以 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至 713 K,在 50 MPa 下保温 1.5 h,将 CBST 圆片并与 Cu 背板绑定得到靶材。

薄膜制备: 将 PI 基底(DuPont Kapton)分别置于丙酮、无水乙醇和去离子水中超声清洗 10 min,并烘干。使用磁控溅射系统 JCP350(Beijing Technol Science Co., Ltd.)在 PI 衬底上沉积 CBST 薄膜。在高纯 Ar 气氛下,预溅射 10 min 去除靶材表面污染

物。溅射参数为直流功率 40 W、基片温度 423 K、时间 40 min、靶材距离基片 140 mm, Ar 工作气压分别设为 0.5、0.7、1.0 和 1.5 Pa。随后对沉积薄膜在 573 K 下退火 1 h, 气氛为氩氢混合气(95% Ar, 5% H_2)。按照不同 Ar 工作气压将所得样品分别编号为 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)。

器件制备: 采用预图案化的不锈钢掩模板, 在 PI 上按最优化工艺沉积 CBST 薄膜, 单个热电腿尺寸为 $5\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 767\text{ nm}$ 。随后溅射铜电极, 并通过 Ag 浆和 Ag 线引出。所有热电腿和电极区域采用聚二甲基硅氧烷(PDMS, DC184)涂覆, 在 333 K 固化封装。输出的电势通过数字万用表(Keithley 6500)记录。

1.2 薄膜的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, $\text{CuK}\alpha$, Rigaku, SmartLab)表征薄膜物相。使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, Phenom Pharos G1, Phenom-World)、能量色散光谱仪(EDS)及透射电子显微镜(TEM, 日立公司)表征微观结构与成分。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Escalab 250Xi, Thermo Scientific)分析元素组成与成键。使用霍尔效应测量系统(CH-100)分析电导率(σ)、载流子浓度(n)和迁移率(μ)。使用塞贝克系数仪(PTM-3, Jiayitong Technology)测试室温塞贝克系数(S)。使用热电性能测定仪(ZEM-3M10, Ulvac Riko)表征变温热电性能。

2 结果与讨论

2.1 相组成与微结构表征

图 1(a)为不同磁控溅射工作气压下沉积的 CBST- x 薄膜的 XRD 图谱。所有样品都表现出明显的结晶特征, 与六方 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 标准相(JCPDS #49-1713)匹配。CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0$)的(015)晶面衍射峰最强, 而 CBST-1.5 的最强衍射峰为(1010)晶面取向。如图 1(b)所示, CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)的(015)晶面衍射峰逐渐左移。这是因为 Cu 原子半径小于 Bi 及 Sb, 掺杂量逐步减小(表 S1)导致晶格膨胀^[20]。图 S1 为根据 Lotgering 法得到的 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)薄膜的晶面取向因子 F , 计算公式如下^[21]:

$$F(X) = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (1)$$

$$P = \sum I(X) / \sum I(hkl) \quad (2)$$

$$P_0 = \sum I_0(X) / \sum I_0(hkl) \quad (3)$$

其中, $\sum I(X)$ 、 $\sum I_0(X)$ 分别代表薄膜样品和无序粉末样品特定取向晶面峰值强度之和, $\sum I(hkl)$ 和 $\sum I_0(hkl)$

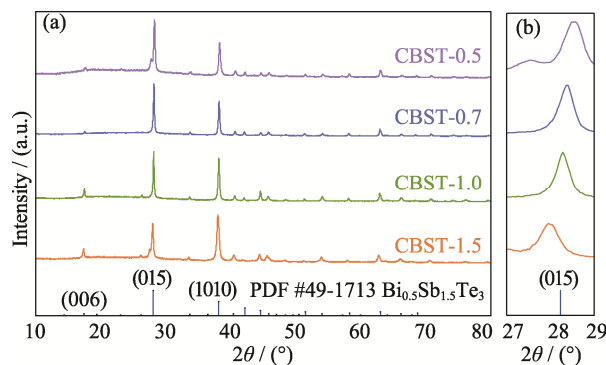


图 1 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)薄膜的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) thin films (a) XRD patterns; (b) Localized enlargements of (015) crystal plane diffraction peaks

分别代表样品和无序粉末所有晶面峰值强度之和, P 和 P_0 分别代表薄膜样品和无序粉末样品的特定取向晶面和所有晶面峰值强度总和的比值。随着磁控溅射工作气压增加, (015)晶面的 F 先增后降, 其中 CBST-0.7 薄膜的 F 最高。

基于 XRD 图谱中的(015)晶面衍射峰可以分析 CBST 薄膜的晶粒尺寸 D , 由 Debye-Scherrer 公式计算^[22]:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (4)$$

其中, k 为常数(0.89), λ 为 X 射线波长(0.154 nm), β 为半峰全宽(FWHM), θ 为衍射角。薄膜的位错密度(δ)和微应变(ε)可由 $\delta=1/D^2$ 和 $\varepsilon=\beta \cos \theta / 4$ 估算^[23]。位错密度反映了薄膜在生长过程中的缺陷数量, 微应变由沉积过程中晶格的无序排列导致, 二者通常呈现正相关。如表 S2 所示, CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)薄膜的半峰全宽先减后增。CBST-0.7 薄膜的半峰全宽最小, 这是由于其晶粒尺寸最大, 位错密度及微应变最小, 因此结晶性高。

如图 2(a, b)所示, 随着磁控溅射工作气压从 0.5 Pa 增加至 0.7 Pa, 薄膜表面更加平整, 且致密性较高。当磁控溅射工作气压继续增大至 1.5 Pa 时, 溅射粒子与气体分子碰撞概率增大^[24], 沉积薄膜表面出现较多孔洞, 粗糙度增加(图 2(c, d))。图 2(e, f)为 CBST-0.7 薄膜的 TEM 照片。局部高分辨率 TEM(HRTEM)照片中(015)和(1010)晶面的晶格间距分别为 3.1 和 2.3 Å, 选区电子衍射(SAED)图样则进一步验证了结构取向(图 2(f)插图)。图 S2(a~d)为 CBST-0.7 薄膜的元素分布图, 其中 Cu、Bi、Sb 和 Te 元素均匀分布在 PI 基底上。图 S3 为 CBST-0.7 薄膜的 TEM 照片及元素分布图, 也表明各元素均匀分布在 PI 基底上。

图 3(a~d)为 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$)薄膜的截面 SEM 照片。随着磁控溅射工作气压升高, 薄膜厚度先增大后减小, 分别为 760、767、1020 和

990 nm。这是由于随着初始磁控溅射工作气压增大, Ar 等离子体浓度增大, 轰击靶材概率增加, 从而提高了沉积速率。而进一步提高磁控溅射工作气压, 会导致粒子碰撞加剧, 从而降低沉积速率。CBST-0.7 薄膜的晶粒尺寸大于 CBST-0.5 薄膜, 但进一步增大磁控溅射工作气压, CBST-1.5 薄膜的晶粒尺寸减小, 这与 XRD 分析结果一致。

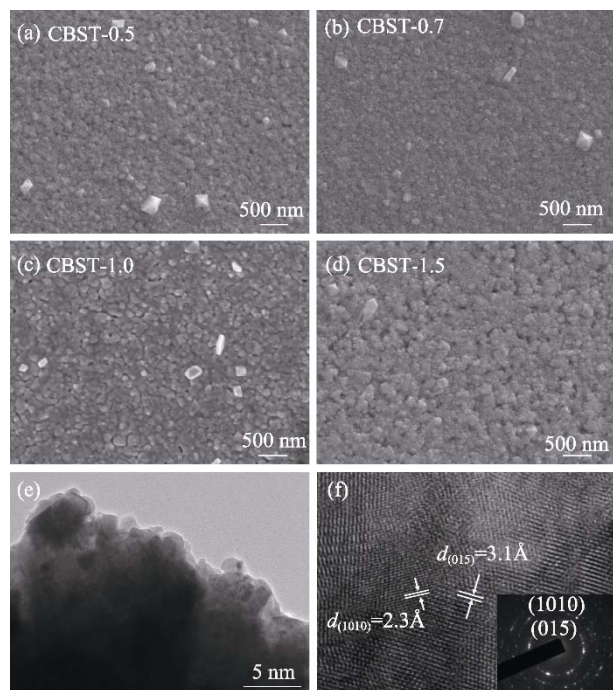


图 2 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) 薄膜的表面微观结构
Fig. 2 Surface microstructures of CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) thin films
(a-d) Surface SEM images of (a) CBST-0.5, (b) CBST-0.7, (c) CBST-1.0, and (d) CBST-1.5; (e) TEM and (f) HRTEM images with SAED pattern of CBST-0.7

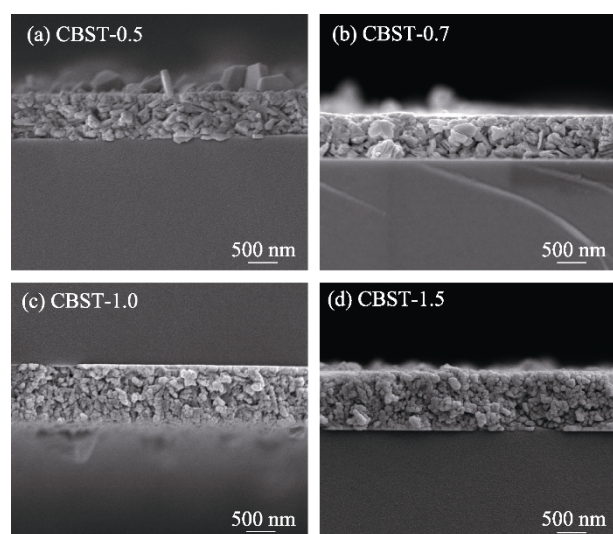
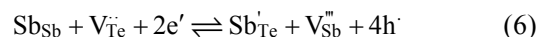
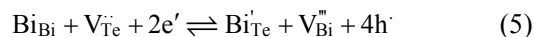


图 3 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) 薄膜的截面微观结构
Fig. 3 Cross-sectional microstructures of CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) thin films
(a) CBST-0.5; (b) CBST-0.7; (c) CBST-1.0; (d) CBST-1.5

图 4 为 CBST-0.7 薄膜的 XPS 谱图。图 4(a) 中 950.5 和 932.5 eV 处的峰分别对应 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 和 $\text{Cu}2p_{3/2}$ ^[25], 表明薄膜中存在 +2 价的 Cu。而 959.8 和 946.0 eV 的峰则对应各自的氧化物^[26]。图 4(b) 中结合能 163.0 和 157.7 eV 处对应 $\text{Bi}4f_{5/2}$ 和 $\text{Bi}4f_{7/2}$ ^[27], 表明 Bi 的价态为 +3。其他峰则对应 Bi_2O_3 ^[28-29], 表明 Bi 存在氧化态。图 4(c) 中位于 538.1 和 528.5 eV 的结合能峰分别对应 $\text{Sb}3d_{3/2}$ 和 $\text{Sb}3d_{5/2}$ ^[30], 表明 Sb 为 +3 价态。另外两个强峰则对应 Sb_2O_3 ^[31-32]。图 4(d) 中 582.9 和 572.4 eV 的峰分别对应 $\text{Te}3d_{3/2}$ 和 $\text{Te}3d_{5/2}$ ^[33], 表明 Te 的价态为 -2。而位于 586.6 和 576.2 eV 处的峰则对应 TeO_2 ^[34-36]。各元素均检测到相应氧化峰, 表明 CBST-0.7 薄膜表面出现部分氧化。这是由于 XPS 的探测深度为 2~10 nm, 对表面层原子的氧化状态较为敏感。而 XRD 图谱中并未观察到氧化峰, 说明氧化态仅限于表面。

2.2 热电性能

本研究探索了磁控溅射工作气压 (0.5~3.0 Pa) 对薄膜热电性能的影响规律。图 5(a~c) 为 CBST 薄膜样品的室温热电性能。如图 5(a) 所示, 随着磁控溅射工作气压的升高, n 从 CBST-0.5 的最高值 $6.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 降低至 CBST-3.0 的 $2.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 这可由薄膜组分变化来解释。平衡态缺陷反应方程式可表示为^[37-38]。



其中, h 表示空穴, e' 表示电子, Bi_{Te}' 和 Sb_{Te}' 分别为 Bi 和 Sb 的反位缺陷。表 S1 为 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) 薄膜的元素含量。在较高的磁控溅射工作气压下, 磁控溅射过程中更多反射的 Ar 中性原子轰击薄膜, 弱结合能的 Sb 被重溅射脱离^[39], Sb 含量适度降低, Te/(Bi+Sb) 含量相对增加, 导致缺陷平衡式反向促进, 从而降低空穴载流子浓度^[40]。如图 5(a) 所示, CBST-0.7 薄膜的 μ 达到最大值 $58.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 随磁控溅射工作气压增加又降低至 $27.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。该现象可归因于气压对薄膜微结构的调控影响。0.7 Pa 的磁控溅射工作气压适中, 有利于晶粒生长及晶界密度降低。而较高的磁控溅射工作气压导致碰撞概率增大, 粒子沉积在薄膜上能量不足, 从而形成孔隙, 加剧了载流子散射, 导致 μ 降低。 σ 随磁控溅射工作气压的变化如图 5(b) 所示。 σ 由 n 和 μ 协同作用决定 ($\sigma = ne\mu$), 尽管 n 随磁控溅射工作气压升高呈下降趋势, 但对于 CBST- x ($x=0.5 \sim 0.7$), μ 的增幅更为显著, 使得 CBST-0.7 的 μ 达到最大值 ($\sigma_{\text{max}} = 537.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。当磁

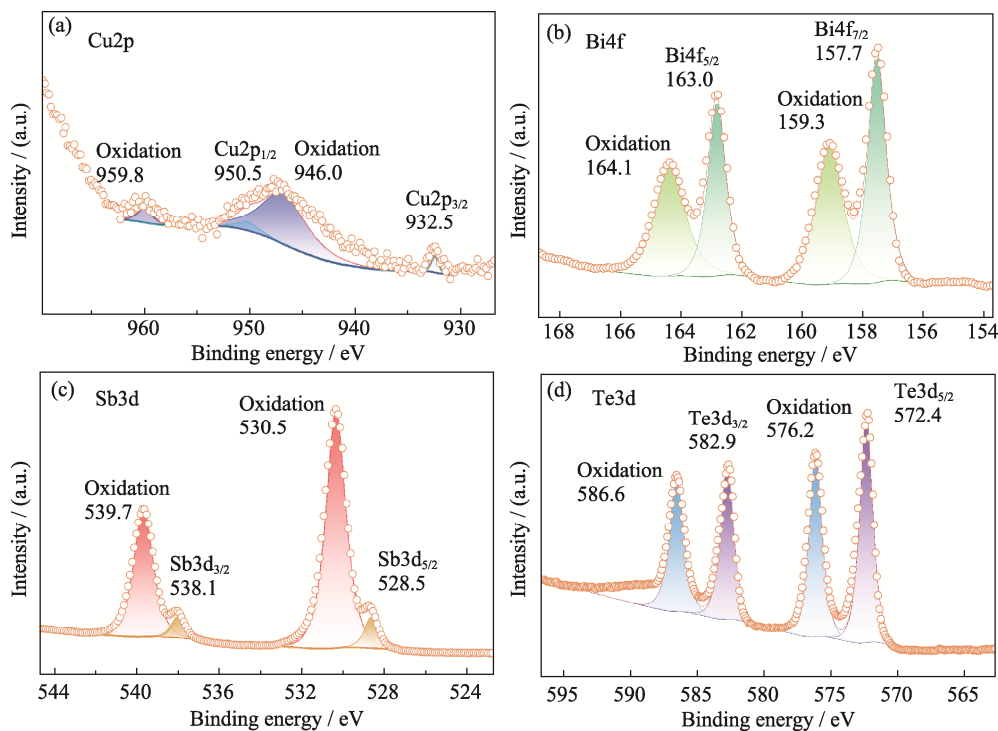


图 4 CBST-0.7 薄膜的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of CBST-0.7 thin film

(a) Cu2p; (b) Bi4f; (c) Sb3d; (d) Te3d

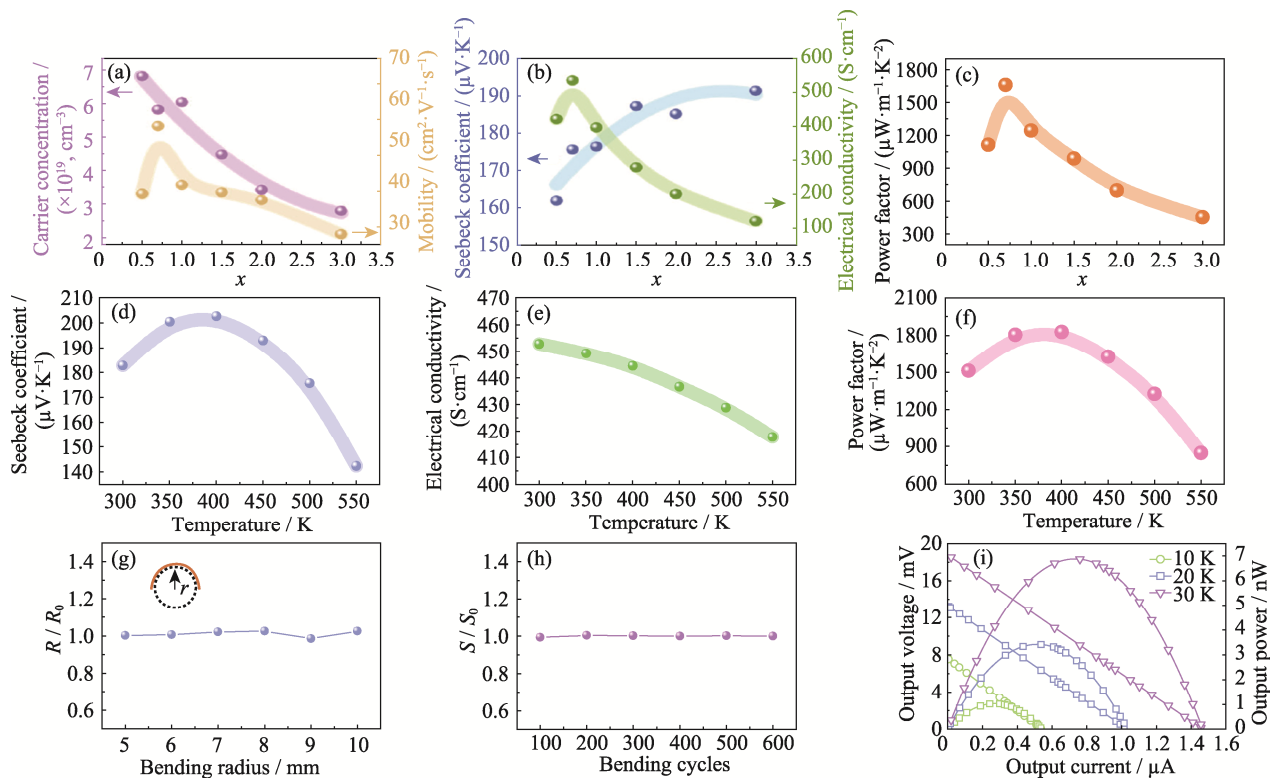


图 5 CBST 薄膜的热电性能、柔性及集成器件输出性能

Fig. 5 Thermoelectric properties, flexibility and integrated device output properties of CBST thin films
 (a-c) Variation of (a) n and μ , (b) S and σ , (c) PF of CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) thin films; (d) S , (e) σ , and (f) PF of CBST-0.7 thin film (300–550 K); (g, h) Flexibility characterization of CBST-0.7 thin film: (g) Resistivity change under different bending radii (5–10 mm), (h) Seebeck coefficient changes with bending cycles (100–600 cycles); (i) Relationship between V_{oc} , P_{oc} and current of TEG composed of 4 single p-type thermoelectric legs with optimal performance at different temperatures (10–30 K)

控溅射工作气压高于 0.7 Pa 时, σ 随着 n 和 μ 降低, 表现出持续降低趋势。图 5(b) 为 S 随磁控溅射工作气压的变化曲线。 S 为正值表明 CBST 薄膜为 p 型导电, 多数载流子为空穴。 S 与 n 的关系可基于单抛带模型来描述^[41]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7)$$

其中, k_B 表示玻尔兹曼常数(约 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$), h 表示普朗克常数(约 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$), m^* 表示载流子有效质量(自由电子 m_e 的倍数), e 表示元电荷。 S 与 n 呈负相关, CBST- x ($x=0.5 \sim 3.0$) 的 S 从 $162.1 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 增加至 $191.5 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。CBST-0.7 的 PF ($\text{PF} = S^2 \sigma$) 达到最高 ($1660 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$), 较 CBST-3.0 ($451.8 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$) 提高约 2.7 倍(图 5(c))。表 S3 对比了本工作制备的 CBST 薄膜与已有文献报道的室温 PF 数据^[16, 19, 40, 42-44]。尽管(015)取向的碲化铋薄膜的 PF 普遍低于(001)取向, 但前者的制备工艺更简单。本工作基于成分优化的 CBST 单靶材, 调控磁控溅射工作气压, 使 PF 达到 $1660 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, 这是(015)取向薄膜的最高值之一。

图 5(d~f) 展示了 CBST-0.7 薄膜的热电性能随温度的变化关系。如图 5(d) 所示, S 在 300 K 下为 $183 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 温度升高到 400 K 时, S 达到最大值 $203 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 。之后, 由于本征激发和双极效应影响, 部分电子与空穴相互抵消, 导致 S 呈下降趋势^[45]。如图 5(e) 所示, 样品的 σ 随温度的升高而降低, 表现出类金属特性, 300 K 时 σ 达到最大值 $453.0 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。最终, 样品的 PF 在 400 K 时达到最大值

$1830 \mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$ (图 5(f))。

2.3 柔性薄膜器件性能

图 5(g) 为 CBST-0.7 薄膜在不同弯曲半径下 (5~10 mm) 的电阻率 (R/R_0) 变化, R 代表薄膜在弯曲状态下的电阻率, R_0 代表平整状态下的电阻率, r 代表弯曲半径。当 r 为 5 mm 时, 样品 R/R_0 变化小于 10%, 表明样品具有良好的柔性。图 5(h) 为薄膜弯曲稳定性测试, 以 5 mm 为半径手动弯曲薄膜, 分别测试 100~600 次弯曲后 S 的变化, S_0 和 S 分别代表平坦和弯曲状态下的塞贝克系数。 S 的变化保持在 S_0 的 5% 以内, 表明薄膜在反复弯曲的情况下具有良好的稳定性。

采用 4 片 p 型 CBST-0.7 薄膜集成 Z 字型单腿结构的热电发电器件 (TEG), 如图 S4(a) 所示, TEG 通过铜电极和银线连接, 并使用聚二甲基硅氧烷进行封装。TEG 的一段置于加热台上通过热接触形成热端, 另一端则暴露于空气环境形成冷端。器件输出电路原理图如图 S4(b) 所示, R_L 为外接电阻值, R_{TEG} 为 TEG 内阻, $R_{\text{multimeter}}$ 为万用表内阻。如图 5(i) 所示, 随着温差从 10 K 增加至 30 K, TEG 的输出电压 (V_{oc}) 从 7.5 mV 提升至 18.5 mV, 相应的输出功率 (P_{oc}) 在 30 K 下达到最大值 6.9 nW。表 S4 对比了本工作与文献[27, 46-49] 报道的输出电性能, 由单臂平均 V_{oc} 和最大功率密度对比可知, 本工作的器件在 30 K 下的平均 V_{oc} 达到 4.6 mV, 功率密度为 $44.80 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。尽管低于 π 型 p-n 热电器件, 但在单臂 p 型或 n 型热电器件中处于较高水平。

2.4 热电传感器的语言输出应用

图 6(a) 展示了不同数量手指触碰由四片热电薄

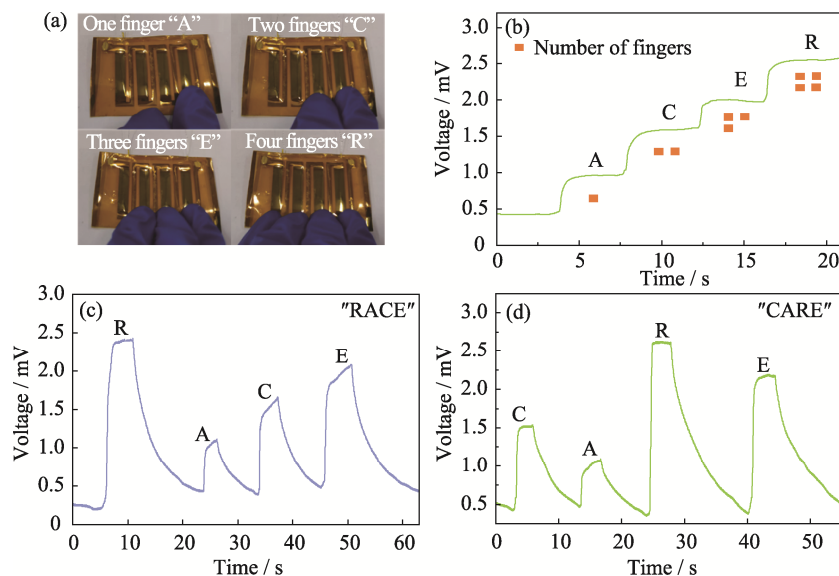


图 6 单 p 型热电器件及触碰传感语言输出设计

Fig. 6 Single p-type TEG and touch sensing language output design

(a) Touching single p-type TEG with different numbers of finger; (b) V_{oc} generated by the TEG upon touching by one to four fingers; (c, d) TEG converts the resulting voltage signal into words (c) "RACE" and (d) "CARE"

膜集成的单 p 型 TEG 实物图。如图 6(b)所示, 基于塞贝克效应, 触摸手指数的变化会导致累积 V_{oc} 的变化。从单根至四根手指触碰产生的累积 V_{oc} 依次增大, 将其信号值分别定义为字母 A、C、E 和 R, 则不同的触碰方式可以组成许多不同的单词。如图 6(c)所示, 使用四根、一根、二根及三根手指依次触摸热电器件, 可组成单词“RACE”。同样, 使用二根、一根、四根及三根手指依次触摸热电器件, 可以组成“CARE”(图 6(d))。因此, 基于该热电器件的触碰传感语言输出设计, 有望应用于语言辅助与人机交互应用。

3 结论

本研究采用直流磁控溅射在 PI 衬底上制备了非(00 l)层状取向的柔性 CBST 热电薄膜, 并研究了磁控溅射工作气压对微结构与热电性能的影响。结果表明, 当磁控溅射工作气压为 0.7 Pa 时, 由于晶粒尺寸大、结晶性高, 迁移率提升, 且载流子浓度得到优化, 获得的薄膜具有优异的室温 PF ($1660 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)。该薄膜具备良好的柔性和稳定性。集成了基于该薄膜的热电发电器件, 在 30 K 温差时得到了最大 V_{oc} 为 18.5 mV, 输出功率密度为 $44.80 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。本研究为磁控溅射碲化铋基柔性热电材料及其热电性能优化提供了一定的参考价值。

补充材料:

本文相关补充材料可登录 <https://doi.org/10.15541/jim20250134> 查看。

参考文献:

- [1] BIAN X L, YANG Z L, ZHANG T, *et al.* Multifunctional flexible AgNW/MXene/PDMS composite films for efficient electromagnetic interference shielding and strain sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, **15**(35): 41906.
- [2] FU Y T, ZHANG Q H, HU Z L, *et al.* $\text{Mg}_3(\text{Bi,Sb})_2$ -based thermoelectric modules for efficient and reliable waste-heat utilization up to 750 K. *Energy & Environmental Science*, 2022, **15**: 3265.
- [3] LI L, LIU W D, LIU Q F, *et al.* Multifunctional wearable thermoelectrics for personal thermal management. *Advanced Functional Materials*, 2022, **32**(22): 2200548.
- [4] GAO M Y, WANG P, JIANG L L, *et al.* Power generation for wearable systems. *Energy & Environmental Science*, 2021, **14**(4): 2114.
- [5] LU Y, ZHOU Y, WANG W, *et al.* Staggered-layer-boosted flexible Bi_2Te_3 films with high thermoelectric performance. *Nature Nanotechnology*, 2023, **18**(11): 1281.
- [6] ZHANG Q H, HUANG X Y, BAI S Q, *et al.* Thermoelectric

- devices for power generation: recent progress and future challenges. *Advanced Engineering Materials*, 2016, **18**(2): 194.
- [7] HSIEH Y Y, ZHANG Y, ZHANG L, *et al.* High thermoelectric power-factor composites based on flexible three-dimensional graphene and polyaniline. *Nanoscale*, 2019, **11**(14): 6552.
- [8] TIAN R M, LIU Y Q, KOUMOTO K, *et al.* Body heat powers future electronic skins. *Joule*, 2019, **3**(6): 1399.
- [9] ZHU J J, SUN C, FENG W L, *et al.* Permeable carbon fiber based thermoelectric film with exceptional EMI shielding performance and sensor capabilities. *Journal of Advanced Ceramics*, 2024, **13**(8): 1119.
- [10] PEREZ-TABORDA J A, VERA L, CABALLERO-CALERO O, *et al.* Pulsed hybrid reactive magnetron sputtering for high zT Cu_2Se thermoelectric films. *Advanced Materials Technologies*, 2017, **2**(7): 1700012.
- [11] HAO F, QIU P F, TANG Y S, *et al.* High efficiency Bi_2Te_3 -based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300 °C. *Energy & Environmental Science*, 2016, **9**(10): 3120.
- [12] HAO F, QIU P F, SONG Q F, *et al.* Roles of Cu in the enhanced thermoelectric properties in $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. *Materials*, 2017, **10**(3): 251.
- [13] TANWAR A, KAUR R, PADMANATHAN N, *et al.* Electrodeposited CuSbTe thin films with enhanced thermoelectric performance. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, **7**(17): 4160.
- [14] JOO S J, KIM B S, MIN B K, *et al.* Deposition of n-type Bi_2Te_3 thin films on polyimide by using RF magnetron co-sputtering method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, **15**(10): 8299.
- [15] TAKASHIRI M, TAKANO K, HAMADA J. Use of H_2 -Ar gas mixtures in radio-frequency magnetron sputtering to produce high-performance nanocrystalline bismuth telluride thin films. *Thin Solid Films*, 2018, **664**: 100.
- [16] DONG G Y, FENG J H, QIU G J, *et al.* Oriented Bi_2Te_3 -based films enabled high performance planar thermoelectric cooling device for hot spot elimination. *Nature Communications*, 2024, **15**: 9695.
- [17] ZHU W, DENG Y, WANG Y, *et al.* Preferential growth transformation of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ films induced by facile post-annealing process: enhanced thermoelectric performance with layered structure. *Thin Solid Films*, 2014, **556**: 270.
- [18] ROKNABADI M R, MOLLAEI M, GARAZHIAN S. Fabrication and thermoelectric properties of nano Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 thin films using PVD of synthesized nano powder. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2025, **36**(3): 218.
- [19] LIU Z R, ZHANG Y L, XUE F N, *et al.* High-performance W-doped $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ flexible thermoelectric films and generators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(20): 26025.
- [20] SHANG H J, LI T G, LUO D, *et al.* High-performance Ag-modified $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ films for the flexible thermoelectric generator. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(6): 7358.
- [21] MU X, ZHOU H Y, HE D Q, *et al.* Enhanced electrical properties of stoichiometric $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ film with high-crystallinity via layer-by-layer *in situ* growth. *Nano Energy*, 2017, **33**: 55.
- [22] SATHYAMOORTHY R, DHEEPA J. Structural characterization of thermally evaporated Bi_2Te_3 thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, **68**(1): 111.
- [23] KHUMTONG T, SUKWISUTE P, SAKULKALAVEK A, *et al.* Microstructure and electrical properties of antimony telluride thin films deposited by RF magnetron sputtering on flexible substrate using different sputtering pressures. *Journal of Electronic Materials*, 2017, **46**(5): 3166.
- [24] ANDERS A. Discharge physics of high power impulse magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2011, **205**: S1.
- [25] MCINTYRE N S, COOK M G. X-ray photoelectron studies on

- some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper. *Analytical Chemistry*, 1975, **47**(13): 2208.
- [26] PARMIGIANI F, PACCHIONI G, ILLAS F, *et al.* Studies of the Cu–O bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and *ab initio* electronic structure models. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 1992, **59**(3): 255.
- [27] SHI T F, CHEN M R, ZHANG C R, *et al.* Modifying carbon fiber fabric for flexible thermoelectric energy conversion. *Applied Surface Science*, 2023, **610**: 155479.
- [28] AFSIN B, ROBERTS M W. Formation of an oxy-chloride overlayer at a Bi(0001) surface. *Spectroscopy Letters*, 1994, **27**(1): 139.
- [29] MORGAN W E, STEC W J, VAN WAZER J R. Inner-orbital binding-energy shifts of antimony and bismuth compounds. *Inorganic Chemistry*, 1973, **12**(4): 953.
- [30] LIU W K, YUEN W T, STRADLING R A. Preparation of InSb substrates for molecular beam epitaxy. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 1995, **13**(4): 1539.
- [31] BENVENUTTI E V, GUSHIKEM Y, VASQUEZ A, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopy and mössbauer spectroscopy study of iron(III) and antimony(V) oxides grafted onto a silica gel surface. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1991(19): 1325.
- [32] WANG J Q, FENG D M, WU W H, *et al.* An investigation of the flame retardation mechanism of polypropylene containing a chlorine flame retardant system by XPS(ESCA). *Polymer Degradation and Stability*, 1991, **31**(2): 129.
- [33] TKALICH A K, DEMIN V N, ZLOMANOV V P. Oxidation states of In in $\text{Pb}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 1995, **116**(1): 33.
- [34] ZHOU Y, ZHOU S, YING P H, *et al.* Unusual deformation and fracture in gallium telluride multilayers. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2022, **13**(17): 3831.
- [35] KONNO H, YAMAMOTO Y. Ylide-metal complexes. XIV. An X-ray photoelectron spectroscopic study on tellurium complexes of methylenetriphenylphosphorane. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1988, **61**(8): 2990.
- [36] CHOWDARI B V R, KUMARI P P. Thermal, electrical and XPS studies of $\text{Ag}_2\text{O} \cdot \text{TeO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1996, **197**(1): 31.
- [37] STARÝ Z, HORÁK J, STORDEUR M, *et al.* Antisite defects in $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ mixed crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1988, **49**(1): 29.
- [38] KAVEI G, KARAMI M A. Formation of anti-site defects and bismuth overstoichiometry in p-type $\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_3$ thermoelectric crystals. *The European Physical Journal Applied Physics*, **42**(2): 67.
- [39] SUN Y, ZHANG E, JOHNSEN S, *et al.* Growth of FeSb_2 thin films by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 2011, **519**(16): 5397.
- [40] FAN P, LI R Y, CHEN Y X, *et al.* High thermoelectric performance achieved in $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ films with high (001) orientation via magnetron sputtering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, **40**(12): 4016.
- [41] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**: 105.
- [42] NORIMASA O, CHIBA T, HASE M, *et al.* Improvement of thermoelectric properties of flexible Bi_2Te_3 thin films in bent states during sputtering deposition and post-thermal annealing. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **898**: 162889.
- [43] KIANWIMOL S, SAKDANUPHAB R, CHANLEK N, *et al.* Effect of annealing temperature on thermoelectric properties of bismuth telluride thick film deposited by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 2020, **393**: 125808.
- [44] JUNLABHUT P, NUTHONGKUM P, SAKDANUPHAB R, *et al.* Influence of sputtering power density on the thermoelectric and mechanical properties of flexible thermoelectric antimony telluride films deposited by DC magnetron sputtering. *Journal of Electronic Materials*, 2020, **49**(5): 2747.
- [45] LU Z Q, LIU K K, LI Q, *et al.* Donor-like effect and thermoelectric performance in p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloy. *Journal of Inorganic Materials*, 2023, **38**(11): 1331.
- [46] SHI T F, CHEN M R, LIU Z G, *et al.* A Bi_2Te_3 -filled nickel foam film with exceptional flexibility and thermoelectric performance. *Nanomaterials*, 2022, **12**(10): 1693.
- [47] KONG D Y, ZHU W, GUO Z P, *et al.* High-performance flexible Bi_2Te_3 films based wearable thermoelectric generator for energy harvesting. *Energy*, 2019, **175**: 292.
- [48] FRANCIOSO L, DE PASCALI C, FARELLA I, *et al.* Flexible thermoelectric generator for ambient assisted living wearable biometric sensors. *Journal of Power Sources*, 2011, **196**(6): 3239.
- [49] MALLICK M M, FRANKE L, RÖSCH A G, *et al.* High figure-of-merit telluride-based flexible thermoelectric films through interfacial modification via millisecond photonic-curing for fully printed thermoelectric generators. *Advanced Science*, 2022, **9**(31): 2202411.

补充材料:

柔性 $\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$ 薄膜的磁控溅射制备
与热电性能研究

葛泽生¹, 刘 苗¹, 汤 哲¹, 周 岩², 万 舜³, 宗鹏安¹

(1. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 南京 211800; 2. 南京师范大学 物理科学与技术学院, 南京 210023;
3. 乌镇实验室, 桐乡 314500)

如表 S1 所示, 由含量变化可知, 随着溅射气压增大, Cu 元素原子比略有降低, Sb 元素呈减小趋势, Te 元素呈增长趋势, Bi 含量基本一致, 总体 (Bi+Sb)/Te 随着气压增大, 呈现降低趋势。

图 S1 为不同气压下薄膜(015)、(1010)、(001)晶面取向因子 F , 随着气压从 1.5 Pa 降低至 0.7 Pa,

(015)晶面逐渐择优生长, 其它晶面生长减弱, (015)晶面 F 变大。之后气压继续降低, 晶粒生长变差, 在 0.5 Pa 时 F 降低。在 0.7 Pa 时薄膜(015)晶面生长最佳。

如图 S2 所示, 由 EDS 图像看出 Cu、Bi、Sb、Te 元素均匀地分布在 PI 衬底上。

表 S1 不同工作压力(0.5~1.5 Pa)下制备的 CBST 薄膜的 EDS 元素原子百分比

Table S1 EDS detected atomic percentages of CBST films prepared at different working pressures (0.5 – 1.5 Pa)

Sample	Cu/%	Bi/%	Sb/%	Te/%	(Bi+Sb)/Te	Formula
CBST-0.5	0.14	10.53	31.25	58.08	41.78/58.08	$\text{Cu}_{0.0066}\text{Bi}_{0.50}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_{2.76}$
CBST-0.7	0.12	10.52	29.90	59.46	40.43/59.46	$\text{Cu}_{0.0057}\text{Bi}_{0.50}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_{2.83}$
CBST-1.0	0.11	9.73	29.87	60.29	39.60/60.29	$\text{Cu}_{0.0056}\text{Bi}_{0.50}\text{Sb}_{1.53}\text{Te}_{3.09}$
CBST-1.5	0.09	10.05	28.52	61.34	38.57/61.34	$\text{Cu}_{0.0045}\text{Bi}_{0.50}\text{Sb}_{1.42}\text{Te}_{3.05}$

表 S2 不同工作气压下制备的 CBST 薄膜的 XRD 分析结果

Table S2 XRD analysis results of CBST thin films prepared at different working pressures

Sample	$2\theta(^{\circ})$	FWHM, β/rad	Grain size, D/nm	Dislocation density, $\delta/(\times 10^{15}, \text{m}^{-2})$	Strain, $\varepsilon/(\times 10^{-3}, \text{line}^{-2} \cdot \text{m}^{-4})$
CBST-0.5	28.26	0.00435	32.511	0.946	1.054
CBST-0.7	28.18	0.00317	44.602	0.503	0.768
CBST-1.0	28.14	0.00332	42.556	0.552	0.805
CBST-1.5	27.98	0.00467	30.261	1.092	1.132

表 S3 本工作制备的 CBST 薄膜的室温 PF 与文献报道数据的对比

Table S3 Comparison of room-temperature PF of the CBST film prepared in this work and literature

Material	Crystal orientation	PF/ $(\mu\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2})$
Bi_2Te_3 ^[16]	(001)	3000
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ ^[40]	(001)	2000
Bi_2Te_3 ^[42]	(001)	1610
Sb_2Te_3 ^[43]	(015)	1210
Sb_2Te_3 ^[44]	(015)	1220
W-Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃ ^[19]	(015)	1375
$\text{Cu}_{0.005}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.495}\text{Te}_3$ (This Work)	(015)	1660

表 S4 本工作的热电器件与其它工作的输出性能对比

Table S4 Comparison of the output performance of the thermoelectric device in this work and literature

Material	Device type	N (leg numbers)	$\Delta T/K$	V_{oc}/mV	P_{max}/nW	Average V_{oc}/mV	P_{max} density/ $(\mu W \cdot cm^{-2})$
Bi_2Te_3/CFF (carbon fiber fabric) ^[27]	Single p-type	5	32	6.0	90.6	1.2	0.72
Bi_2Te_3/Ni Foam ^[46]	Single n-type	5	30	3.7	22.7	0.8	0.71
$Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ^[47]	π -type	26	24	48.9	693.5	1.9	—
$Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ ^[48]	π -type	200	40	430.0	32.0	2.2	94.81
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ ^[49]	π -type	13	68	70.0	11000.0	5.4	140.00
This work	Single p-type	4	30	18.5	6.9	4.6	44.80

P_{max} represents the maximum output power.

如图 S3 所示, 由 TEM 图像看出 Cu、Bi、Sb、Te 元素均匀地分布在 PI 衬底上。

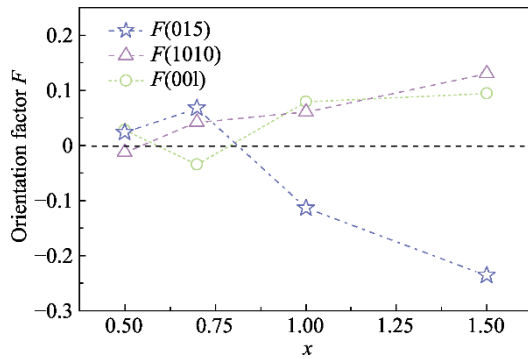


图 S1 CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) 薄膜的不同晶面取向因子 F
Fig. S1 Different crystal face orientation factor F of CBST- x ($x=0.5, 0.7, 1.0, 1.5$) thin films

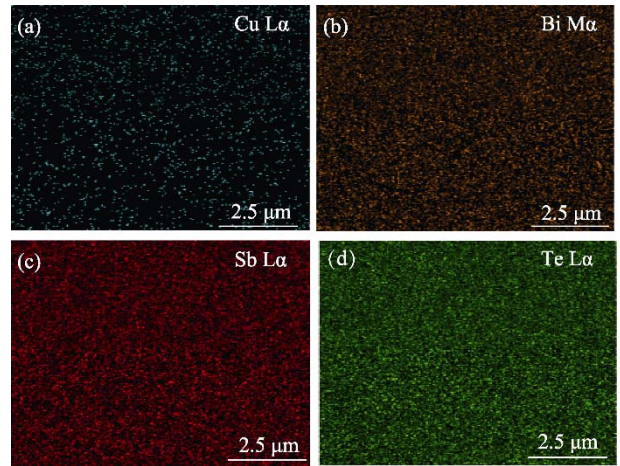


图 S2 CBST-0.7 薄膜中各元素分布图
Fig. S2 Distributions of elements in CBST-0.7 thin film
(a) Cu; (b) Bi; (c) Sb; (d) Te

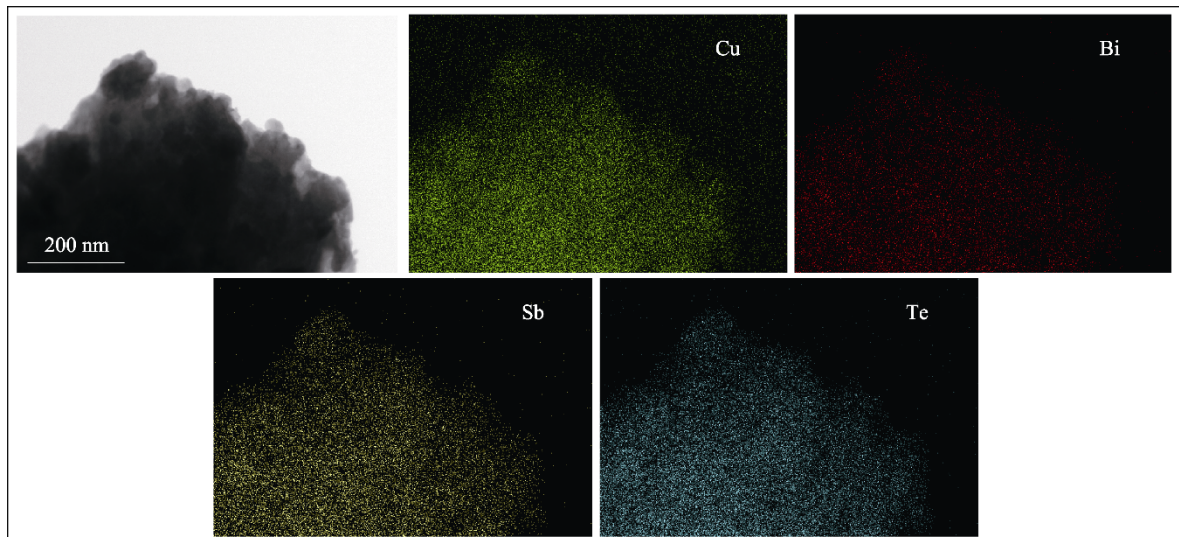


图 S3 CBST-0.7 薄膜的低倍率 TEM 照片和元素分布
Fig. S3 Low-magnification TEM image and element distributions of CBST-0.7 thin film

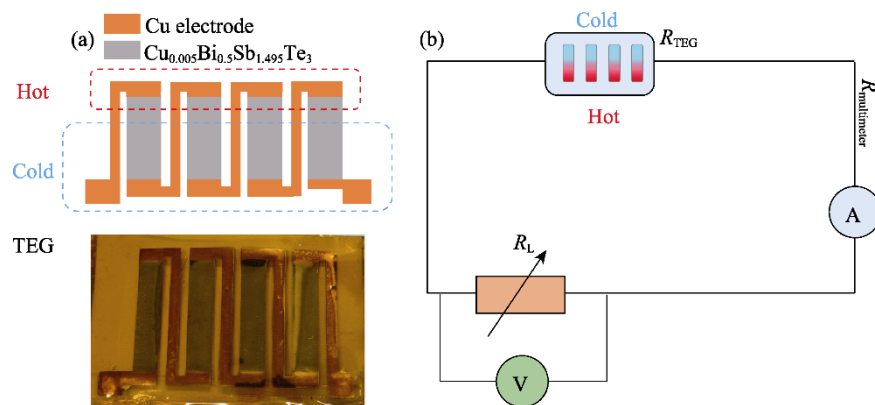


图 S4 TEG 结构示意图、实物图以及发电回路图

Fig. S4 TEG structure diagram, physical diagram and power generation circuit diagram

(a) Schematic and photograph of the single-p-type TEG composed of four thin-film legs with optimized performance; (b) Circuit schematic of the TEG integrated with an external load resistor