论文

二碲化钨纳米带的合成及热电性质

周红璐, 王佳浩, 娄世云*, 王洪哲, 周少敏*

河南大学材料学院, 特种功能材料教育部重点实验室, 开封 475004

*联系人, 娄世云, E-mail: lousy@henu.edu.cn; 周少敏, E-mail: smzhou@henu.edu.cn

收稿日期: 2018-07-17; 接受日期: 2018-09-17; 接受日期: 2019-02-25

国家自然科学基金(批准号: 21371049, 51372070)、河南省基础与前沿技术研究中心(编号: 162300410040)、河南省教育厅科学技术研究重点项目(编号: 14B430010)和河南省SnSe空心微纳球的气敏性质研究创新型科技团队(编号: 111)资助

摘要 在能源短缺和环境污染日益严重的今天, 为了减少温室气体排放, 提高能源利用效率, 可再生能源转换技术的研究就显得十分必要. 热电材料是一类绿色无污染的能源转换材料, 将在工业废热利用以及太阳光热复合发电等方面发挥重要作用, 因而受到人们越来越多的关注. 本文通过化学气相沉积法(CVD)合成了二碲化钨(WTe₂)纳米带用于研究其热电性质. 扫描电子显微镜和透射电子显微镜分别证实了生长在Si衬底上的大面积WTe₂样品具有高质量的带状纳米结构, 选区电子衍射表明样品具有单晶相. 并在大约300–652 K的温度范围内研究了退火后纳米带的热电输运性质, 研究结果表明纳米带的最大电导率约为 9.55×10^4 S/m, 最大塞贝克系数为 $90 \mu\text{V K}^{-1}$. 特别是退火后纳米带样品的最大功率因子相较于普通粉末样品提高了近2倍. 这是因为一维单晶纳米带结构具有较少的缺陷, 导致了载流子迁移率提高, 从而导致了高的电导率. 粉末样品具有较多的缺陷, 禁带宽度较小, 导致了激发载流子所需要的激发能较小, 单位温度变化而产生的载流子浓度较大, 从而导致了低的塞贝克系数. 因此WTe₂纳米带可以用于制造具有价廉和环境友好的热电纳米器件的优异材料.

关键词 半导体, 纳米带, 热电学**PACS:** 61.82.Fk, 61.46.Ww, 74.25.Fy

热电材料是一类依靠载流子运动直接实现热能和电能相互转化的环境友好型功能材料, 不需要使用发电机可直接将废热转化为电能, 同样不要电动机可进行温差制冷. 热电材料的热电效率取决于无量纲热电优值(ZT), 其定义为 $ZT = S^2 \sigma T / k$, 其中 S 是塞贝克效应系数, T 是绝对温度, σ 代表电导率, k 定义为总热导率, 通常提高热电材料性能的途径主要有采用Seebeck系数较大的热电材料^[1], 提高材料的电导率^[2]和降低其热导

率^[3]. 然而, 增加 ZT 值的困难在于 S , σ 和 k 存在相互依赖的关系, 尤其是 S 和 σ 之间, 通常增加其中一个热电参数的值, 会导致另一个参数的值减小. 相对于热电材料的热电输运性质来说, S 和 σ 都取决于载流子浓度, 载流子迁移率与声子曳引. 优异的热电材料应具有高功率因子 $PF(S^2 \sigma)$ 和低热导率 k ^[4], 其中 PF 将是最重要的参数之一. 因此, 如何协同调节这几个变量之间的关系, 进而获得高 ZT 值的热电材料, 成为当今研究者努力的

引用格式: 周红璐, 王佳浩, 娄世云, 等. 二碲化钨纳米带的合成及热电性质. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2019, 49: 047301

Zhou H L, Wang J H, Lou S Y, et al. Synthesis and thermoelectric properties of tungsten telluride nanobelts (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2019, 49: 047301, doi: 10.1360/SSPMA2018-00259

方向.

最近, 一些高功率因子的热电材料已被报道并被广泛研究. 例如, Ju等人^[5]报道了在水溶液中通过球磨SnSe颗粒和草酸形成中间体(SnSe), 其在400 K时最大功率因子(PF)达到 $2.23 \times 10^2 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$. 文献^[6]已经报道了在750 K时Al掺杂的ZnO的 PF 高达 $5.30 \times 10^2 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$. 最近我们课题组报道了在479 K时, Ce掺杂 Bi_2O_3 纳米棒的最大 PF 值为 1.265×10^2 ^[7], 事实上此值是 PF 与温度的乘积, 同时它的 ZT 值较小. WTe_2 具有很多优异的特性, 例如大而非饱和磁阻^[8]、窄带隙^[9](约为0.702 eV)、高压超导^[10]、高载流子迁移率^[11]、量子自旋霍尔效应^[12,13]、三维电子结构^[14]、可用作制造场效应晶体管^[15]和能量存储器件^[16]. 许多研究人员试图通过使用高 PF ($1.53 \times 10^2 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$)的碲元素来合成碲基合金以提高它们的热电性质, 如 Bi_2Te_3 , GeTe , SnTe , Ag_2Te 和 PbTe ^[17-22]. 相比于共沉淀法和物理气相沉积法(PVD), 化学气相沉积法(CVD)制备样品具有周期短、纯度高、耗能低且可控的优点. 已经有报道通过化学气相沉积法成功合成了 WTe_2 薄膜^[23]和 WTe_2 纳米片^[24]. 然而, 对 WTe_2 纳米结构的热输运及热电输运性质的研究却很少^[25-29].

本文根据之前的工作^[7,30], 同样采用简便且可控的化学气相沉积法制备了结晶性良好的 WTe_2 纳米带, 并在大约300–652 K的温度范围内研究了退火后样品的热电输运性质. 结果表明, 纳米化有助于提高 WTe_2 的 PF 值, 其最大值为 $7 \times 10^2 \mu\text{W K}^{-2} \text{m}^{-1}$, 相较于粉末样品提高了近2倍.

1 实验

与我们以前合成的 Bi_2O_3 纳米棒类似^[7], 图1为在双温区系统中通过化学气相沉积法合成 WTe_2 纳米带的实验装置图. 实验前, 用30%双氧水和20%硫酸混合溶液对硅衬底进行处理, 然后再用去离子水进行清洗. 实验中的反应原料采用高纯度的 WO_3 和Te粉末, 且未使用任何催化剂. 按照W和Te的摩尔比为1:2称取质量分别为23.2和30.6 g的 WO_3 和Te粉末(稍微过量是为了补偿挥发). 将两者混合放置在硅衬底的中部, 并将硅衬底放置在水平管式炉的中部, 再将另一个硅衬底放置在水平管式炉的下游用于收集产物. 以10 sccm气体流速向水平管式炉通入氢气, 然后在40 min内将其温

图1 (网络版彩图)化学气相沉积法的实验装置图

Figure 1 (Color online) Experimental setup diagram for chemical vapor deposition.

度升温至600°C. 样品生长过程中, 整个充满氢气的炉子分别在600°C和550°C保持1 h, WTe_2 生长持续60 min后停止加热. 待炉子冷却至室温后, 在硅衬底上发现灰色的类似毛发的样品.

为了研究 WTe_2 纳米带的热电性能, 与我们课题组以前合成的 Bi_2O_3 纳米棒不一样^[7], 使用真空热压法而非冷压法制备块体样品材料. 首先将化学气相沉积法合成的纳米带样品和购买的纯度为99.95%的 WTe_2 粉末样品分别装入直径为12.7 mm的石墨模具中, 再将石墨模具放入热压炉中进行热压烧结. 热压炉采用的是等离子放电烧结炉(SPS-211Lx), 主要由真空系统、液压系统、电气控制系统、炉体等几部分构成. 将热压炉抽真空约10 min后, 设定单轴压力为50 MPa, 按照每分钟10°C的速率升到预设温度, 样品在400°C下固化30 min. 操作完成后, 降温减压, 待其冷却至室温后, 取出样品. 最后得到直径约为12.7 mm, 厚度约为2 mm的圆盘状块体材料. 这种圆盘形块体材料可直接用于热导率测试, 并将其切割成2 mm×2 mm×10 mm柱体, 用于测试塞贝克系数和电导率. 接下来, 我们测量了大约在300–652 K的温度范围内块体材料的热电传输性质. 通过激光热导率仪(NETZSCH LFA 457)测量热输运性质. 与以前合成的 Bi_2O_3 一样^[7], 我们测量不同温度下块体材料的热扩散系数, 比重瓶法测试样品的密度, 差式扫描量热仪(EXSTAR 6200)测试样品的比热容. 根据公式 $k=\alpha\beta C_p$ 计算样品的导热率, 其中 α 是热扩散系数, β 是密度, C_p 是比热容. 通过热电性能测试仪(ZEM-3)测量电传输性质. 它由一个受控的红外综合炉和一个控制温度的微型加热源组成. 在高纯度氢气下, 通过PID程序控温, 采用四点法的方式测试块体材料在不同温度下的塞贝克系数和电导率. 最后根据测量的赛贝克系数、电导率和热导率, 通过公式 $PF=S^2\sigma$ 和 $ZT=S^2\sigma T/k$ 计算样品的功率因子(PF)和热电优值(ZT).

2 结果与讨论

2.1 WTe₂纳米带的成分、结构和形貌分析

为了获得样品的物相组成和晶体结构, 我们对样品进行了X射线衍射(XRD)表征. 图2为样品XRD图谱, 通过分析可知所有衍射峰与WTe₂的特征峰一致(对应标准卡片JCPDS 81-1908), 且没有其他杂质峰出现, 可以很好地表明产物为正交相晶体结构的WTe₂. WTe₂纳米带阵列的衍射峰在12.6°, 16.3°, 28.0°, 43.1°和50.3°处可分别指向(002), (011), (020), (030)和(034)晶面, 由于晶体具有良好的择优取向, XRD图谱中在12.6°处的峰位最强, 其晶面指数 $a=6.24$ Å, $b=3.47$ Å和 $c=14.018$ Å, 这与先前报道一致^[31]. 此外, 图谱中衍射峰呈尖锐状, 衍射峰半峰宽较窄, 表明WTe₂纳米带具备结晶良好的特点.

图3为所制备样品的X射线能谱(EDS)图谱, 从EDS图中可知, 所制备的样品含有C, Cu, O, W和Te这5种元素. 装载样品的Cu网包有一层有机环氧聚酯, 导致EDS图谱中出现了C, Cu和O共3种元素. 除了Cu, C和O杂质元素外, 在所获得的样品中没有观察到其他杂质峰. 此外, 定量EDS分析表明W与Te的元素含量比为1:2, 证明所制备的样品为纯的WTe₂. 此结果与XRD表征结果相吻合, 进一步证明了合成的样品为高纯的单晶WTe₂.

图4(a)为所制备WTe₂纳米带样品的大面积扫描电子显微镜(SEM)图, 从中可以看出合成的样品全部具

图2 WTe₂纳米带的XRD图谱

Figure 2 XRD spectra of WTe₂ nanobelts.

图3 WTe₂纳米带的EDS图谱

Figure 3 EDS pattern of WTe₂ nanobelts.

有带状结构, 并且没有纳米颗粒及其他结构存在, 表明所制备WTe₂纳米带的产率几乎达到了100%. 图4(b)为所制备WTe₂纳米带样品的高倍SEM放大图, 从图中可知, 大多数WTe₂纳米带呈直锥形状, 不同纳米带的宽度分布较广, 其宽度范围在500–2000 nm之间, 但是它们的长度和厚度较均匀, 且具有光滑的表面. 从图4(b)中我们可以清楚地看到纳米带的平均长度和宽度分别约为10 μm和1000 nm, 其中单个WTe₂纳米带样品的长度可达15 μm, 厚度均匀, 但是同一个纳米带不同位置的宽度略有差别.

为了进一步分析所制备的WTe₂纳米带的尺寸, 我们对单个纳米带进行了更加详细的形貌表征. 图5(a)为单个WTe₂纳米带样品的透射电子显微镜(TEM)图, 低倍放大TEM图像进一步证实了所制备的样品具有带状的纳米结构. 从图中可以看出, 所选取的WTe₂纳米带样品表面光滑、厚度均匀、缺陷较少, 其宽度约为600 nm, 厚度约为50 nm. 如图5(b)为样品的SAED图, 由一些均匀的点组成而不是亮环, 再次证明所制备的WTe₂纳米带为单晶纳米带, 通过测量平行四边形倒易点阵与倒易点阵原点的距离, 结合XRD数据计算可知点阵分别(002)和(001)晶面. 此外, 我们又对单个WTe₂带进行了高分辨透射电子显微镜(HRTEM)表征, 通过分析所得产物的HRTEM图(图5(c)). 从图中可以

图4 WTe₂纳米带的SEM图

Figure 4 SEM image of WTe₂ nanobelts.

图 5 WTe₂纳米带的TEM图, SAED图和HRTEM图

Figure 5 TEM image, SAED image and HRTEM image of WTe₂ nanobelts.

看到清晰的晶格条纹, 其晶面间距为0.701 nm, 与WTe₂的(002)晶面间距相吻合. 在HRTEM图像中没有观察到诸如空位和位错的固有缺陷, 表明了所制备的样品具有高质量的特性.

2.2 形成机理

WTe₂纳米带阵列的生长过程极其复杂, 与以前合成的Bi₂O₃一样^[7], 我们推测其在Si衬底上的形成机理如图6所示. 高温下液态的Te和WO₃发生化学反应生成WTe₂团簇. 随后WTe₂团簇通过氢气向下游输送, 最后直接沉积在Si衬底上以形成大的WTe₂纳米带阵列. 化学气相沉积法合成样品的生长机理一般包VLS和VS两种生长机制, VLS生长机制合成样品需要催化剂, 且会经历液相态. 而制备的WTe₂纳米带顶端没有小液滴出现, 且实验过程中没有使用任何的催化剂, 因此我们推测WTe₂的形成机制为VS生长机制. 在加热和氢气条件下, 过饱和的气相WTe₂团簇被输送到下游, 在Si衬底上直接凝结成核形成VS交界面, 由于其表面含有活性较高的不饱和键, 很容易吸附气态的生成物. WTe₂吸附到生长核上之后, 通过扩散、迁移, 并入晶格. 一般情况下, 气相WTe₂会发生团簇形成颗粒, 而本实验中WTe₂是沿着某一晶向生长为正常情况下较难形成的一维的纳米带结构, 是因为该晶面的表面能低, 晶体在该方向上堆积, 生长较快. 通过SEM和TEM观察, 因为全部为纳米带, 没有纳米颗粒, 我们所制备的WTe₂纳米带合成产率约为100%(即没有零维的产品). 反应方程式如下:

2.3 热电性质研究

为了确定我们合成的WTe₂纳米带的热电性能相

图 6 (网络版彩图)化学气相沉积法纳米带形成机理图

Figure 6 (Color online) Mechanism diagram of formation of NBs by CVD.

比于WTe₂粉末是否得到提升, 我们在大约300–652 K的温度范围内对两种材料的热电性质进行了测试, 表1和2列出了测试所得的热电数据. 图7(a)显示了两种样品的电导率随温度的变化曲线, 两个样品的电导率均随着温度的升高而升高, 展现出典型的半导体行为, 这个与Jana等人^[27]报道的多晶WTe₂一致, 电导率随温度增加的原因可能是载流子受激发从而使载流子浓度提高, 载流子迁移率也同时提高. 在整个测试温度范围内纳米带的电导率都高于粉末的电导率, 可能原因是单晶纳米带的结晶性良好, 缺陷较少, 载流子迁移率高, 这与以前的Ce掺杂Bi₂O₃纳米棒不一样^[7]. 两个样品的最大电导分别为 9.55×10^4 和 8.11×10^4 S/m. 图7(b)显示了两个样品的塞贝克系数随温度的变化曲线, 两种样品的塞贝克系数均为正值, 表明样品为p型半导体材料, 此时载流子中空穴占主导地位, 这个与以前Jana等人^[27]报道的多晶WTe₂不完全一样. 两条曲线的变化趋势相似, 随着温度的增加, 材料内部会发生电子-电子、电子-晶格的强烈相互作用, 此时散射因子比载流子浓度的变化大, 因此塞贝克系数呈下降趋势. 在整个温度测试范围内, 纳米带的塞贝克系数均高于

图 7 (网络版彩图) WTe₂纳米带和粉末样品的电导率(a), 塞贝克系数(b), 热导率(c), 功率因子(d)和热电优值(e)随温度变化曲线

Figure 7 (Color online) Temperature dependence of (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient, (c) thermal conductivity, (d) power factor, (e) figure of merit for WTe₂ nanobelts and powder samples.

粉末的塞贝克系数, 原因可能在于粉末含有较多的缺陷, 激发载流子所需要的激发能较小, 导致单位温度变化而产生的载流子浓度较大, 这个与我们以前的Ce掺杂Bi₂O₃纳米棒不一样^[7]. 两种样品的最大塞贝克系数分别为90和22.5 μV K⁻¹. 由表3和4两种样品的密度及热输运数据可得样品的热导率随温度变化的曲线. 如图7(c)所示, 随着温度的升高, 两个样品热导率都表现小范围增大的趋势, 这个与Jana等人^[27]报道的多晶

WTe₂一致, 热导率的变化几乎与温度无关, 随着温度的升高, 晶格热导率和电子热导率呈现出相反的趋势, 前者逐渐增加, 后者逐渐降低, 导致总的热导率变化幅度较小. 在整个测试温度范围内, 纳米带的热导率都略低于粉末的热导率, 由于粉末样品的缺陷较多, 温度升高时晶格散射增强, 粉末的热导率应该较小, 但是相比于纳米带, 粉末的晶粒尺寸较大, 热导率随着晶粒尺寸的增大而增大, 最终导致粉末的热导率略高于纳米带

表 1 WTe₂粉末样品的热电数据Table 1 Thermoelectric data of WTe₂ powder samples

参数	300 K	350 K	401 K	451 K	501 K	551 K	601 K	651 K
电导率 σ (10^4 S/m)	7.351	7.460	7.642	7.750	7.860	7.945	8.020	8.110
塞贝克系数 S (μ V K ⁻¹)	22.5	20	17.5	15	13.75	12.5	11.25	10
热导率 k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	3.6	3.64	3.64	3.64	3.68	3.68	3.68	3.72
功率因子 PF ($10^2 \mu$ W K ⁻² m ⁻¹)	3.7215	2.9840	2.3404	1.7438	1.4860	1.2414	1.0150	0.8110
热电优值 ZT (10^{-2})	3.11	2.86	2.59	2.15	2.02	1.86	1.66	1.42

表 2 WTe₂纳米带样品的热电数据Table 2 Thermoelectric data of WTe₂ nanobelts samples

参数	300 K	350 K	401 K	451 K	501 K	551 K	601 K	651 K
电导率 σ (10^4 S/m)	8.652	8.853	9.035	9.158	9.270	9.393	9.410	9.550
塞贝克系数 S (μ V K ⁻¹)	90	85	77.5	75	72.5	70	67.5	65
热导率 k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	3.2	3.24	3.24	3.28	3.28	3.34	3.34	3.34
功率因子 PF ($10^2 \mu$ W K ⁻² m ⁻¹)	7.0081	6.3963	5.4266	5.1514	4.8725	4.6026	4.2874	4.0349
热电优值 ZT (10^{-2})	6.60	6.95	6.72	7.05	7.44	7.64	7.77	7.91

表 3 WTe₂粉末样品的密度及热输运数据Table 3 Density and thermal transport data of WTe₂ powder samples

参数	300 K	349 K	400 K	449 K	500 K	550 K	600 K	651 K
密度 β (g/cm ³)	9.26	9.25	9.24	9.23	9.22	9.21	9.20	9.19
热扩散系数 α (mm ² /s)	2.16	2.19	2.19	2.19	2.1	2.1	2.1	2.13
比热容 C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19
热导率 k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	3.6	3.64	3.64	3.64	3.68	3.68	3.68	3.72

表 4 WTe₂纳米带样品的密度及热输运数据Table 4 Density and thermal transport data of WTe₂ nanobelts samples

参数	300 K	350 K	401 K	451 K	501 K	551 K	601 K	652 K
密度 β (g/cm ³)	9.28	9.27	9.26	9.25	9.24	9.23	9.22	9.20
热扩散系数 α (mm ² /s)	1.92	1.96	1.96	1.96	1.87	1.9	1.9	1.88
比热容 C_p (J kg ⁻¹ K ⁻¹)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.19	0.19	0.19	0.19
热导率 k (W m ⁻¹ K ⁻¹)	3.2	3.24	3.24	3.28	3.28	3.34	3.34	3.34

的热导率, 这个与我们以前的Ce掺杂Bi₂O₃纳米棒不一样^[7]. 两种样品的最小导热率分别为3.28和3.64 W m⁻¹ K⁻¹.

图7(d)为计算所得样品的功率因子随温度变化的曲线. 从图中可以看出, 两种样品的功率因子随着温度的升高而逐渐降低, 且在测试范围内纳米带的功率因

子均高于粉末的功率因子, 两个样品的最大 PF 值分别为 7.00×10^2 和 $3.72 \times 10^2 \mu$ W K⁻² m⁻¹, 相比于粉末样品, 纳米带的功率因子提高了近2倍. 基于上述测量数据, 我们计算了两种样品的 ZT 值. 两种样品 ZT 值随温度曲线的变化如图7(e)所示, 从图中可以看出, 两种样品的 ZT 值随温度变化的曲线呈现相反的趋势, 随着温度的

升高纳米带的 ZT 值逐渐增加, 纳米带在650 K时约为 7.9×10^{-2} , 而粉末的 ZT 值随温度的升高小范围的下降. 造成这种相反趋势的原因是纳米带样品结晶性良好, 缺陷较少, 载流子迁移率高, 导致其电导率高于粉末样品的电导率, 又由于粉末样品单位温度变化而产生的载流子浓度较大, 导致其塞贝克系数低于纳米带样品的塞贝克系数. 粉末样品低的电导率和塞贝克系数, 进而导致更低的功率因子. 随着温度的升高, 粉末样品的 PF 减小的幅度比纳米带样品的 PF 减小的幅度更快, 而 PF 又是影响热电材料 ZT 值的最重要的参数之一, 导致粉末样品的 ZT 值随温度增大而减小, 而纳米带样品的 ZT 值随温度的增大而增大. 这与我们以前报道的Ce掺杂 Bi_2O_3 纳米棒不一样^[7], Ce掺杂引起了材料的费米能级附近态密度的增加导致塞贝克系数增加, 载流子浓度的增加导致电阻率减小, 进而获得了高的 PF , 但是其 ZT 值很小^[7], 而本文是通过获得高质量的单晶

WTe_2 纳米带, 由于其结晶性好, 缺陷较少, 载流子迁移率高, 从而获得高的电导率, 以及低的载流子浓度导致高的塞贝克系数, 获得了大的 PF 值, 又因为小晶粒尺寸的纳米带具有低热导率, 进而使其获得了大的 ZT 值.

3 结论

本文采用简单的化学气相沉积法, 制备出了结晶性良好的 WTe_2 纳米带, 通过等离子放电烧结成圆盘状块体并在大约300–652 K的温度范围内测量了其热电性质. 测量结果表明纳米化使 WTe_2 纳米带拥有比于粉末样品更优越的热电性质, 其最大功率因子比粉末样品提高了近2倍, 热电优值提高了近3倍. 这主要归功于纳米带材料具有低的热导率, 高的塞贝克系数和电导率. 因此 WTe_2 纳米带是一种优异的具有广阔应用前景的热电材料.

参考文献

- Wei K, Hobbis D, Wang H, et al. Wittichenite Cu_3BiS_3 : Synthesis and physical properties. *J Elec Mater*, 2018, 47: 2374–2377
- Labégorre J B, Lebedev O I, Bourges C, et al. Phonon scattering and electron doping by 2D structural defects in In/ZnO . *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 6415–6423
- Dimaggio E, Pennelli G. Potentialities of silicon nanowire forests for thermoelectric generation. *Nanotechnology*, 2018, 29: 135401
- Xie Z X, Chen X K, Yu X, et al. Reduction of phonon thermal conduction in isotopic graphene nanoribbon superlattices. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2017, 60: 107821
- Ju H, Park D, Kim J. Hydrothermal transformation of SnSe crystal to Se nanorods in oxalic acid solution and the outstanding thermoelectric power factor of Se/SnSe composite. *Sci Rep*, 2017, 7: 18051
- Yang S, Chen F, Gao X, et al. Enhanced power factor of textured Al-doped-ZnO ceramics by field-assisted deforming. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100: 1300–1305
- Wang J H, Zhou S M. Ce-doped Bi_2O_3 nanorods and thermoelectric properties (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2018, 48: 127301 [王佳浩, 周少敏. Ce掺杂 Bi_2O_3 纳米棒及热电性能研究. 中国科学: 物理 力学 天文学, 2018, 48: 127301]
- Ali M N, Xiong J, Flynn S, et al. Large, non-saturating magnetoresistance in WTe_2 . *Nature*, 2014, 514: 205–208
- Lee C H, Silva E C, Calderin L, et al. Tungsten ditelluride: A layered semimetal. *Sci Rep*, 2015, 5: 10013
- Pan X C, Chen X, Liu H, et al. Pressure-driven dome-shaped superconductivity and electronic structural evolution in tungsten ditelluride. *Nat Commun*, 2015, 6: 7805, arXiv: 1501.07394
- Lv H Y, Lu W J, Shao D F, et al. Perfect charge compensation in WTe_2 for the extraordinary magnetoresistance: From bulk to monolayer. *Europhys Lett*, 2015, 110: 37004, arXiv: 1412.8335
- Tang S, Zhang C, Wong D, et al. Quantum spin Hall state in monolayer 1T'- WTe_2 . *Nat Phys*, 2017, 13: 683–687
- Wang Y X, Xiong S J. Robust transport of quantum spin hall state in HgTe/CdTe quantum well. *Mod Phys Lett B*, 2011, 25: 2001–2010
- Di Sante D, Das P K, Bigi C, et al. Three-dimensional electronic structure of the type-II Weyl semimetal WTe_2 . *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 026403, arXiv: 1702.05322
- Fan Z Q, Jiang X W, Luo J W, et al. In-plane Schottky-barrier field-effect transistors based on 1T/2H heterojunctions of transition-metal dichalcogenides. *Phys Rev B*, 2017, 96: 165402

- 16 Yu P, Fu W, Zeng Q, et al. Controllable synthesis of atomically thin type-II Weyl semimetal WTe_2 nanosheets: An advanced electrode material for all-solid-state flexible supercapacitors. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701909
- 17 Zheng Z, Su X, Deng R, et al. Rhombohedral to cubic conversion of GeTe via MnTe alloying leads to ultralow thermal conductivity, electronic band convergence, and high thermoelectric performance. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 2673–2686
- 18 He J, Xu J, Liu G Q, et al. Enhanced thermopower in rock-salt SnTe - CdTe from band convergence. *RSC Adv*, 2016, 6: 32189–32192
- 19 Jian Z, Chen Z, Li W, et al. Significant band engineering effect of YbTe for high performance thermoelectric PbTe . *J Mater Chem C*, 2015, 3: 12410–12417
- 20 Yang H, Bahk J H, Day T, et al. Composition modulation of Ag_2Te nanowires for tunable electrical and thermal properties. *Nano Lett*, 2014, 14: 5398–5404
- 21 Yuan G, Li Y, Bao N, et al. Facile synthesis and thermoelectric studies of n-type bismuth telluride nanorods with cathodic stripping Te electrode. *Mater Chem Phys*, 2014, 143: 587–594
- 22 Zhang J S, Yang J Y, Feng S L, et al. Preparation and thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ thin films. *Chin Sci Bull*, 2012, 57: 4220–4224
- 23 Zhou Y, Jang H, Woods J M, et al. Direct synthesis of large-scale WTe_2 thin films with low thermal conductivity. *Adv Funct Mater*, 2017, 27: 1605928
- 24 Joswig J O, Lorenz T, Wendumu T B, et al. Optics, mechanics, and energetics of two-dimensional MoS_2 nanostructures from a theoretical perspective. *Acc Chem Res*, 2015, 48: 48–55
- 25 Zhang Y, van den Brink J, Felser C, et al. Electrically tuneable nonlinear anomalous Hall effect in two-dimensional transition-metal dichalcogenides WTe_2 and MoTe_2 . *2D Mater*, 2018, 5: 044001, arXiv: 1804.11069
- 26 Liu G, Sun H Y, Zhou J, et al. First-principles study of lattice thermal conductivity of Td-WTe_2 . *New J Phys*, 2016, 18: 033017, arXiv: 1509.03481
- 27 Jana M K, Singh A, Late D J, et al. A combined experimental and theoretical study of the structural, electronic and vibrational properties of bulk and few-layer Td-WTe_2 . *J Phys-Condens Matter*, 2015, 27: 285401, arXiv: 1502.04171
- 28 Zhu Z, Lin X, Liu J, et al. Quantum oscillations, thermoelectric coefficients, and the fermi surface of semimetallic WTe_2 . *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 176601, arXiv: 1502.07797
- 29 Qian X, Jiang P, Yu P, et al. Anisotropic thermal transport in van der Waals layered alloys $\text{WSe}_{2(1-x)}\text{Te}_{2x}$. *Appl Phys Lett*, 2018, 112: 241901, arXiv: 1802.10009
- 30 Li R, Dui J, Fu Y, et al. Ultrahigh power factor and enhanced thermoelectric performance of individual Te/TiS_2 nanocables. *Nanotechnology*, 2016, 27: 415704
- 31 Chen K, Chen Z, Wan X, et al. A simple method for synthesis of high-quality millimeter-scale 1T' transition-metal telluride and near-field nano-optical properties. *Adv Mater*, 2017, 29: 1700704

Synthesis and thermoelectric properties of tungsten telluride nanobelts

ZHOU HongLu, WANG JiaHao, LOU ShiYun^{*}, WANG HongZhe & ZHOU ShaoMin^{*}

Key Laboratory for Special Functional Materials of Ministry of Education, School of Materials, Henan University, Kaifeng 475004, China

Energy shortage and environmental pollution are getting worse today, researching on renewable energy conversion technology is necessary to reduce greenhouse gas emissions and improve energy efficiency. Thermoelectric materials are a class of green, non-polluting energy conversion materials, which in the future will play an important role in the utilization of industrial waste heat and solar thermal composite power generation, so they have attracted more and more attention. In this paper, tungsten telluride (WTe_2) nanobelts (NBs) were synthesized by chemical vapor deposition (CVD) for study of their thermoelectric transport properties. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscope (TEM) respectively confirm that large-scale WTe_2 NBs grown on Si substrates have high quality belt-like nanostructures. Selected area electron diffraction (SAED) shows that WTe_2 NBs have a single crystal phase. The thermoelectric transport properties of NBs samples after annealing are measured at the temperature range from ~ 300 to ~ 652 K. The results proved that the best electrical conductivity is about 9.55×10^4 S/m and the maximum Seebeck coefficient is about $90 \mu\text{V K}^{-1}$. Especially, the maximum power factor of the NBs samples after annealing are nearly twice that of the conventional powders (CPs) samples. The one-dimensional single crystal nanobelt structure has fewer defects, and higher carrier mobility result in higher conductivity, The CPs samples have more defects, small forbidden band width result in low excitation energy, the number of carriers generated in the range of unit temperature variation is large, which result in a low Seebeck coefficient. So WTe_2 NBs may be suggested as excellent materials for fabrication of thermoelectric nanodevices with inexpensive and environment friendly.

semiconductor, nanobelt, thermoelectronics

PACS: 61.82.Fk, 61.46.Ww, 74.25.Fy

doi: [10.1360/SSPMA2018-00259](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00259)