



基于复合靶溅射制备 Mg_2Si 薄膜及其热电性能

陈志坚, 李建新, 周白杨, 温翠莲

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350116)

摘要: 采用射频磁控溅射 Mg - Si 二元复合靶制备 Mg_2Si 热电薄膜, 研究溅射功率、真空退火温度及退火时间对其性能的影响, 探究较优的 Mg_2Si 薄膜制备工艺。利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、霍尔效应测试仪、薄膜 Seebeck 系数测量系统对薄膜特性进行测试。由薄膜断面的能谱分析可知, Mg 、 Si 元素在薄膜中分布均匀, 且薄膜中 Mg 与 Si 摩尔比为 2:1, 与 Mg_2Si 相的组成摩尔比相符; XRD 测试结果表明, 溅射功率、真空退火温度及退火时间对薄膜的成膜质量均有影响。霍尔效应测试及 Seebeck 系数测量结果表明: 所制备的 Mg_2Si 薄膜均为 n 型半导体薄膜, 其 Seebeck 系数的取值范围为 $-278.648\sim-483.562 \mu V/K$, 薄膜电导率的取值范围为 $1.240\sim46.926 S/cm$; 120 W 溅射功率下沉积的 Mg_2Si 薄膜经 $400^{\circ}C$ 真空退火保温 3 h 后, 获得最大功率因子, 其值为 $0.364 mW/(m\cdot K^2)$ 。

关键词: Mg_2Si 薄膜; 射频磁控溅射; 工艺优化; 热电性能

中图分类号: TB34

文献标志码: A

热电材料作为一种有效的能实现热能与电能相互转换的新型功能材料^[1-3], 其制成的热电器件具有无传动部件、可靠性高、维护简便、无污染等优点, 在空间特殊电源、工业余废热的回收利用以及固态制冷等领域具有广阔的应用前景, 成为了国际研究热点之一^[4-6]。材料的热电性能取决于无量纲的热电优值 $ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa$ (其中, α 为 Seebeck 系数; σ 为电导率; T 为绝对温度; κ 为热导率; $Z=\alpha^2\sigma/\kappa$), ZT 值越大, 则材料的热电转换效率越高^[7-9]。

Mg_2Si 基热电材料是一类适用于中温区($500\sim900 K$)的热电材料, 具有无毒、无污染等优点, 被誉为环境友好型热电材料, 其主相元素 Mg 、 Si 原料资源丰富, 在成本上也具有优势, 因而备受关注^[10-12]。目前, Mg_2Si 块体材料的热电优值相对较低, 从而限制了其实际应用。研究发现^[13-16], 低维化能有效地提高材料的热电优值, 其中, 薄膜制备是低维化的重要实现手段, 而磁控溅射具有沉积速率快、成膜质量好、薄膜成分与靶材成分相近且易于工业化生产等优势, 在功能薄膜制备方面得到广泛的应用^[17-19]。

目前, 将磁控溅射应用于热电薄膜的制备已有报道^[20-21], 研究表明磁控溅射是制备热电薄膜行之有效

的方法, 且低维化后, 材料的热电性能得到了较大的改善, 然而, 磁控溅射法制备 Mg_2Si 基热电薄膜的研究却鲜见报道。主要是由于制备高质量的 Mg_2Si 合金靶存在很大的困难: 因为 Mg 、 Si 的熔点差异很大, 以及高温下 Mg 的蒸气压和化学活性都很高, 在靶材的制备过程中, Mg 原子很容易挥发逸散, 且容易与 O_2 反应生成 MgO , 导致热电性能的下降; 其次, Mg_2Si 固溶体存在严重的晶间碎裂倾向。为此, 本文作者选用 Mg - Si 二元复合靶作为射频磁控溅射的靶材来制备 Mg_2Si 热电薄膜, 重点考察溅射功率、真空退火温度及退火时间对 Mg_2Si 热电薄膜性能的影响, 探究较优的 Mg_2Si 薄膜制备工艺。

1 实验

利用 IMS 500 型超高真空离子束与磁控溅射联合镀膜设备实现磁控溅射镀膜。射频磁控溅射靶材采用 Mg - Si 二元复合靶, 即在直径为 60 mm、厚度为 5 mm 的纯镁靶(纯度为 99.99%, 质量分数)中均匀嵌入一定数量和尺寸的硅晶体(纯度为 99.999%, 质量分数), 衬

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51301039); 教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(LXKQ201305)

收稿日期: 2015-07-10; 修订日期: 2016-01-16

通信作者: 周白杨, 教授; 电话: 15860836657; E-mail: zby_112921@163.com

底选用厚度为 1 mm 的钠钙玻璃。

溅射前的本底真空为 2.0×10^{-4} Pa, 工作气体选用纯度为 99.999% 的氩气, 气体流量为 30 mL/min, 工作气压维持在 0.5 Pa 左右, 靶基距为 65 mm, Mg-Si 二元复合靶溅射选用射频电源, 溅射功率分别设为 100、110、120、130 和 140 W, 通过调整 Mg-Si 二元复合靶中硅晶体的嵌入量使不同溅射功率下沉积的薄膜中 Mg 与 Si 摩尔比维持在 2:1 左右, 为避免膜厚对薄膜性能的影响, 通过计算不同溅射功率下薄膜的沉积速率来调整沉积时间, 使薄膜厚度维持在 1.0 μm 左右。

利用磁控溅射真空室内的加热装置对薄膜进行真空退火, 退火前的本底真空度为 2.0×10^{-4} Pa, 退火过程中通入氩气并使真空度维持在 20 Pa 左右, 真空退火温度为 300、400 和 500 $^{\circ}\text{C}$, 退火时间为 2、3 和 4 h。

采用含 X 射线能谱仪(EDS)部件的 Carl Zeiss SUPRA 55 型扫描电子显微镜(SEM)分析薄膜的微观形貌及成分, 利用 Rigaku Ultima III 型 X 射线衍射仪(XRD)对薄膜进行物相分析, 利用 KLA-Tencor D-100 型台阶仪测量薄膜的厚度, 采用 Ecopia HMS-3000 型霍尔效应测试仪测试薄膜室温下的电输运性能; 借助带低真空系统的四探针设备(电学采集系统为 kethley 2400)测量薄膜的变温电导率; 采用 SDPF-1 型薄膜 Seebeck 系数测量系统平行膜面方向测量薄膜的变温 Seebeck 系数; 测量过程中通过改变电流方向, 取两次测量结果的平均值, 从而消除热电效应带来的偏差。

2 结果与讨论

图 1 所示为 Mg_2Si 热电薄膜断面的形貌及 EDS 分析结果。图 1(a)所示为薄膜的断面形貌图, 图 1(b)所示为薄膜断面的元素分布图, 图 1(c)所示为薄膜断面的能谱图。由图 1 可以看出, Mg_2Si 热电薄膜的厚度约为 1.0 μm , Mg、Si 元素在薄膜中均匀分布, 且薄膜的 Mg 与 Si 摩尔比为 2:1, 与 Mg_2Si 相组成摩尔比相符。

由测试结果可知, 本实验中在不同功率下溅射沉积的 Mg_2Si 热电薄膜表面形貌基本相似, 成膜后经适当的真空退火处理, 随温度升高及保温时间的延长, 薄膜的表面形貌趋于更加均匀致密。图 2 所示为典型的 Mg_2Si 薄膜真空退火前后的表面形貌图(溅射功率为 120 W, 真空退火温度为 400 $^{\circ}\text{C}$, 退火时间为 3 h)。由图 2 可以看出, 退火前, Mg_2Si 薄膜表面较为平整, 经 400 $^{\circ}\text{C}$ 真空退火保温 3 h 后, Mg_2Si 薄膜的表面粗

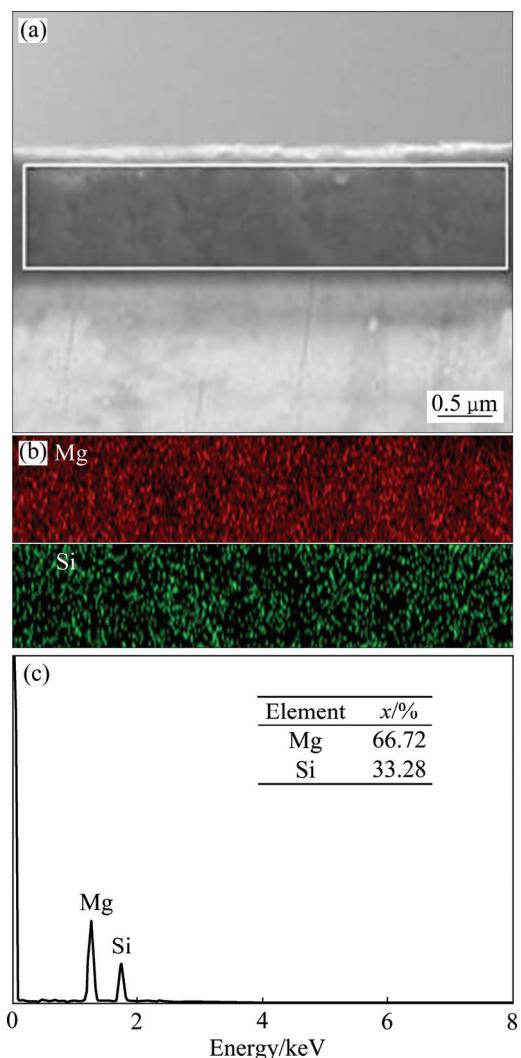


图 1 Mg_2Si 热电薄膜断面的 SEM 像及 EDS 分析

Fig. 1 SEM images and EDS analysis results of Mg_2Si thermoelectric thin film profile: (a) Cross-sectional microstructure SEM image; (b) Distribution of elements map scanning results; (c) EDS results

糙度有所降低, 主要由于在真空退火过程中, Mg 和 Si 原子获得能量, 进一步扩散迁移, 薄膜更加均匀致密。

2.1 溅射功率对 Mg_2Si 热电薄膜性能的影响

图 3 所示为不同溅射功率下沉积的 Mg_2Si 薄膜的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 不同溅射功率下沉积的薄膜均出现 Mg_2Si 相的特征衍射峰(111)、(220), 同时存在少许 Mg、Si 单质峰。随着溅射功率的增大, 薄膜的 Mg_2Si 衍射峰强度增强, 而 Mg、Si 单质峰强度减弱。主要是由于溅射功率较低时, 复合靶溅射出的 Mg、Si 原子缺少足够的能量来完全反应生成 Mg_2Si ,

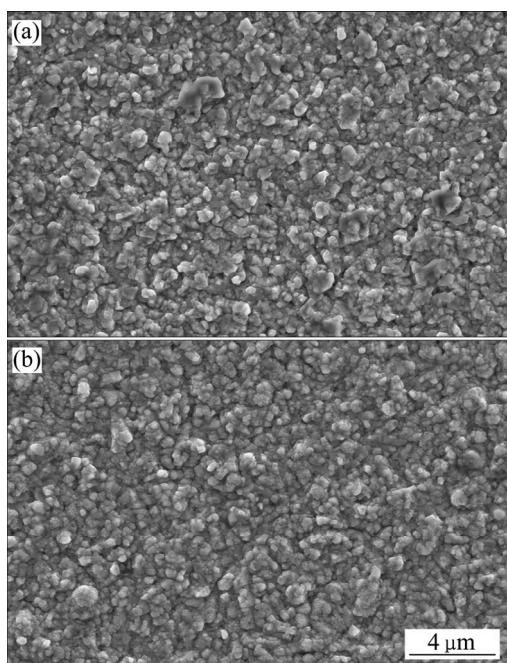


图 2 Mg₂Si 热电薄膜真空退火前后的表面形貌
Fig. 2 Surface morphologies of Mg₂Si thermoelectric thin films before(a) and after(b) vacuum annealed

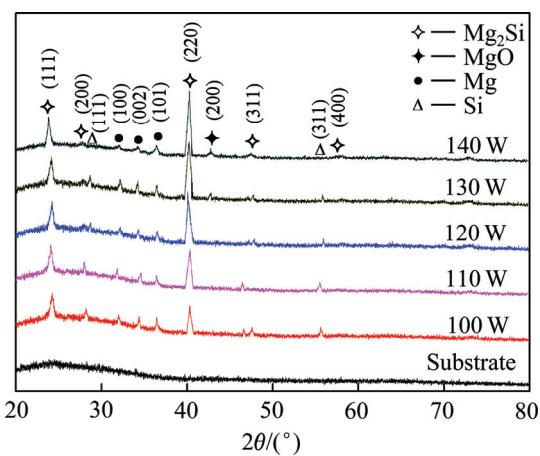


图 3 不同溅射功率下沉积的 Mg₂Si 薄膜的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of Mg₂Si films fabricated at various sputtering powers

随着溅射功率的增大，沉积原子所携带的能量增多，有利于扩散及形核生长，Mg₂Si 衍射峰强度增强，Mg、Si 单质峰强度相应减弱。但当溅射功率增加到 130 W 时，薄膜的 XRD 谱中开始出现 MgO 杂质峰，当溅射功率达到 140 W 时，MgO 杂质峰强度进一步增强。这主要是由于过高的溅射功率使活性较强的部分 Mg 原子与炉中残余的氧气反应生成 MgO。由此可知，溅射功率对 Mg₂Si 薄膜的成膜质量有着重要的影响。

表 1 所列为不同溅射功率下沉积的 Mg₂Si 薄膜的

霍尔效应测试结果。从表 1 可以看出，薄膜的载流子浓度及霍尔系数均为负值，说明所制备的 Mg₂Si 薄膜为 n 型半导体薄膜。随着溅射功率的增加，载流子浓度从 $7.069 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $2.441 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ，而载流子迁移率由 $1.095 \times 10^2 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 下降至 $4.583 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。主要是由于随着溅射功率的增大，沉积速率增加，薄膜中原子分布的均匀性变差，载流子浓度增高；另一方面，缺陷相应增多，阻碍了载流子的迁移，导致载流子迁移率下降。

表 1 不同溅射功率下沉积的 Mg₂Si 薄膜的霍尔效应测试结果

Table 1 Test results of Hall measurement of Mg₂Si films fabricated at various sputtering power

Power/ W	Carrier concentration/ cm^{-3}	Carrier mobility/ ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Hall coefficient/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{C}^{-1}$)
100	7.069×10^{16}	1.095×10^2	-8.830×10^1
110	1.788×10^{17}	7.591×10^1	-3.490×10^1
120	7.756×10^{17}	2.433×10^1	-8.048
130	1.542×10^{18}	9.497	-4.049
140	2.441×10^{18}	4.583	-2.558

图 4 所示为不同溅射功率与薄膜 Seebeck 系数、电导率的关系曲线，从图 4 可以看出，随着溅射功率的增加，薄膜的电导率先增大后减小，而 Seebeck 系数的绝对值先减小后增大。根据电导率(σ)表达式 $\sigma = ne\mu$ ^[8](其中， n 为载流子浓度； e 为电荷数； μ 为载流子迁移率)可知，薄膜电导率是载流子浓度和载流子迁移率共同作用的结果。溅射功率较低时，随着功率的增加，载流子浓度增加的影响大于载流子迁移率下降的影响，致使电导率提高，而当溅射功率超过 120 W 后，MgO 的出现增加了点缺陷，阻碍了载流子的迁移，导致电导率逐步下降。根据 Seebeck 系数(α)表达式 $\alpha = -(k/e)(s + c - \ln n)$ ^[21](其中， k 为 Boltzmann 系数； e 为电荷数； s 为散射因子； n 为载流子浓度； c 为常数)可知，薄膜 Seebeck 系数主要受载流子浓度和散射因子影响。溅射功率较低时，随着功率的增加，载流子浓度增加的影响大于散射因子增大的影响，因此 Seebeck 系数的绝对值下降，而当溅射功率超过 120 W 后，MgO 的出现增加了点缺陷，增大了散射作用^[19]，致使 Seebeck 系数的绝对值增大。

根据功率因子(P)的表达式 $P = \alpha^2 \sigma$ ^[10](其中， α 为 Seebeck 系数； σ 为电导率)，计算出不同溅射功率与薄膜功率因子的关系曲线如图 5 所示。由图 5 可知，

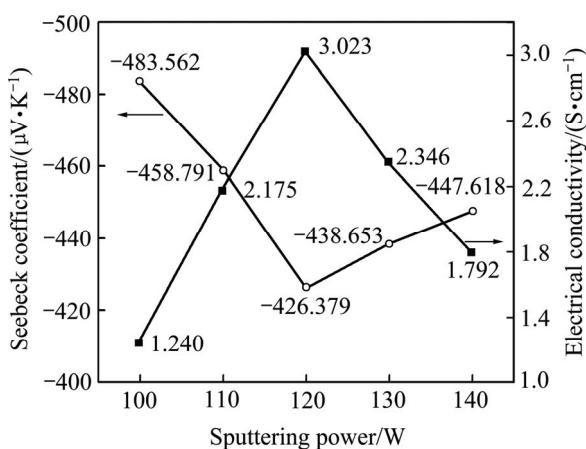


图4 不同溅射功率与薄膜 Seebeck 系数、电导率的关系曲线

Fig. 4 Sputtering power dependence of Seebeck coefficient and electrical conductivity of film

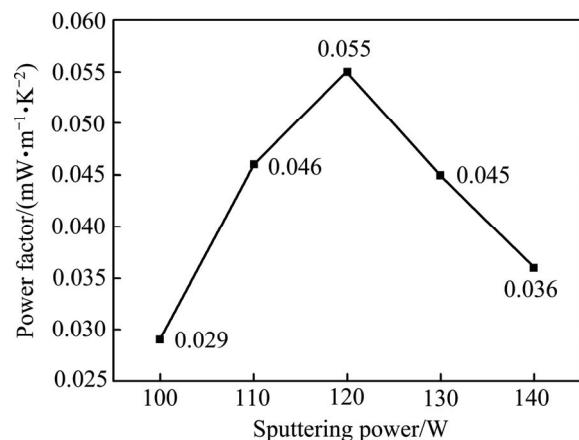


图5 不同溅射功率与薄膜功率因子的关系曲线

Fig. 5 Sputtering power dependence of power factor of film

随着溅射功率的增加, 薄膜的功率因子先增大后减小, 且在 120 W 时, 取得最大值为 0.055 mW/(m·K²)。综上所述, 120 W 是采用本实验条件下的 Mg-Si 二元复合靶制备 Mg₂Si 薄膜较佳的溅射功率。

2.2 退火温度对 Mg₂Si 热电薄膜性能的影响

良好的结晶状态对薄膜的热电性能是有利的^[16], 成膜后的真空退火可使薄膜内原子进一步扩散, 改善结晶情况和成分均匀性问题。为此, 在 120 W 溅射功率下制备多组 Mg₂Si 薄膜以进行不同的真空退火工艺处理。

图6所示为不同温度下真空退火保温 3 h 后 Mg₂Si 薄膜的 XRD 谱。从图6可以看出, 退火温度为 300 °C 时, 薄膜的 XRD 谱中除了较强的 Mg₂Si 特征峰外,

还存在少许 Mg、Si 单质峰, 而随着退火温度的增大, 薄膜的 Mg₂Si 衍射峰强度增强, 且 Mg、Si 单质峰基本消失。主要是由于温度较低时, 没有足够的能量使 Mg、Si 原子完全反应生成 Mg₂Si, 随着退火温度的升高, 结晶驱动力增强, 原子进一步扩散及形核生长, Mg₂Si 衍射峰强度增强, Mg、Si 单质峰强度相应减弱。但当退火温度升高至 500 °C 时, 部分的 Mg 原子被氧化成 MgO。由此可知, 退火温度对 Mg₂Si 薄膜的成膜质量有着重要的影响。

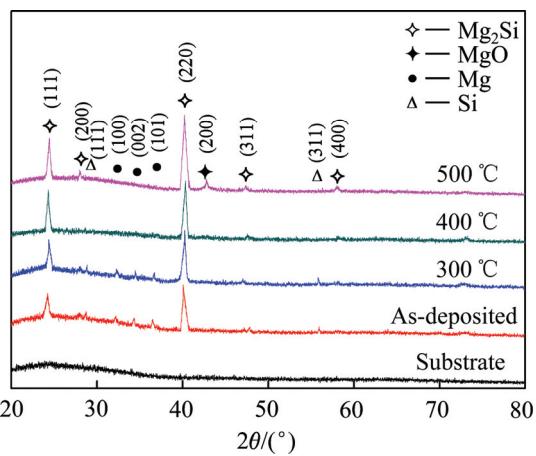


图6 不同温度下真空退火保温 3 h 后 Mg₂Si 薄膜的 XRD 谱

Fig. 6 XRD patterns of Mg₂Si films annealed at various temperatures for 3 h

表2 所列为上述薄膜的霍尔效应测试结果。从表2可以看出, 薄膜的载流子浓度及霍尔系数均为负值, 说明 Mg₂Si 薄膜经不同温度真空退火后仍为 n 型半导体薄膜。随着退火温度的增加, 载流子浓度先减小后增大, 而载流子迁移率先增大后减小。主要原因是在一定的温度范围内, 随着退火温度的升高, 结晶驱动

表2 不同温度下真空退火保温 3 h 后 Mg₂Si 薄膜的霍尔效应测试结果

Table 2 Test results of Hall measurement of Mg₂Si films annealed at various temperatures for 3 h

Temperature/ °C	Carrier concentration/ cm^{-3}	Carrier mobility/ $(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	Hall coefficient/ $(\text{cm}^3\cdot\text{C}^{-1})$
0	7.756×10^{17}	2.433×10^1	-8.048×10^0
300	5.087×10^{17}	5.267×10^1	-1.227×10^1
400	4.209×10^{17}	6.961×10^2	-1.483×10^1
500	8.480×10^{18}	2.572×10^0	-7.361×10^{-1}

力增强, 原子进一步扩散和重排, 薄膜变得更加致密、均匀, 导致载流子浓度减少, 而薄膜中的缺陷相应减少, 有利于载流子的迁移, 致使载流子迁移率增大。而当退火温度升高至 500 °C 时, 过高温度使原子发生本征激发, 使得载流子浓度增大; 另一方面, 过高温度使部分的 Mg 原子被氧化成 MgO, 薄膜中的缺陷增多, 阻碍了载流子的迁移, 导致载流子迁移率下降。

图 7 所示为不同退火温度与薄膜 Seebeck 系数、电导率的关系曲线。从图 7 可以看出, 随着退火温度的升高, 薄膜的电导率先增大后减小, Seebeck 系数的绝对值先减小后增大, 二者在 300~500 °C 范围内变化幅度较大, 且在 400 °C 处出现极值。当退火温度小于 300 °C 时, 所提供的能量相对较低, 对薄膜电运输性能的改善有限, 在一定的温度范围内, 随着退火温度的升高, 结晶驱动力增强, 原子进一步扩散及形核生长, 薄膜变得更加致密、均匀, 其对载流子迁移率增加的影响大于对载流子浓度下降的影响, 致使电导率提高; 另一方面, 散射因子相应减小, 且其影响大于载流子浓度减少的影响, Seebeck 系数的绝对值相应下降, 当进一步升高退火温度(400~500 °C), 由于部分 Mg 原子逐步被氧化成 MgO, 故曲线呈现 400 °C 出现极值的现象。

图 8 所示为不同退火温度与薄膜功率因子的关系曲线。从图 8 可以看出, 随着退火温度的升高, 薄膜的功率因子先增大后减小, 在 400 °C 处取得的最大值为 0.364 mW/(m·K²), 该值是其他温度下真空退火处理的薄膜的功率因子值的 5.4~6.6 倍。综上分析可知, 400 °C 是实验条件下 Mg₂Si 薄膜较适宜的真空退火温度。

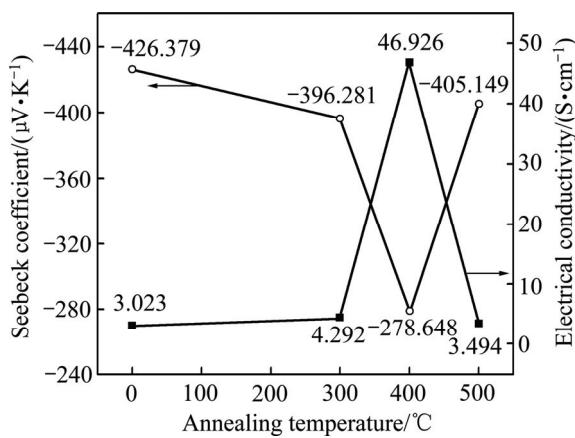


图 7 不同退火温度与薄膜 Seebeck 系数、电导率的关系曲线

Fig. 7 Annealing temperature dependence of Seebeck coefficient and electrical conductivity of film

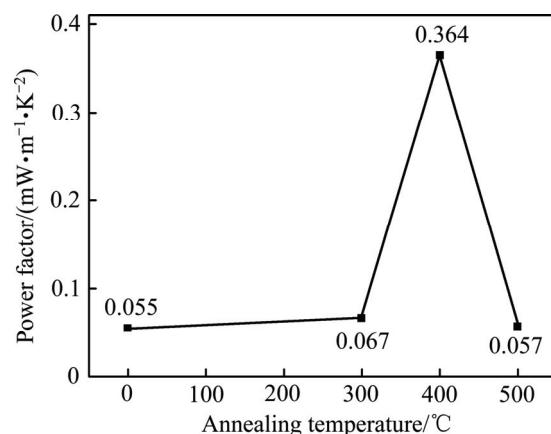


图 8 不同退火温度与薄膜功率因子的关系曲线

Fig. 8 Annealing temperature dependence of power factor of film

2.3 退火时间对 Mg₂Si 热电薄膜性能的影响

图 9 所示为在 400 °C 下真空退火后保温不同时间的 Mg₂Si 薄膜 XRD 谱。从图 9 可以看出, 退火时间为 2 h 时, Mg₂Si 衍射峰强度相对较弱, 且 Mg、Si 单质峰未完全消失, 随着退火时间的延长, Mg₂Si 衍射峰强度逐渐增强, 但当退火时间进一步延长到 4 h 时, 薄膜的 XRD 谱中出现 MgO 杂质峰。其主要原因是当退火时间较短时, 部分沉积原子来不及充分扩散迁移, 导致结晶不完全, 衍射峰强度相对较弱; 随着退火时间的延长, 原子有足够时间来充分扩散迁移, 结晶趋于完全, 衍射峰强度增强, 但当退火时间继续延长, 由于能量的积累, 以及 Mg 活性较强等原因, 部分 Mg 原子开始被氧化成 MgO。由此可知, 退火时间同样对 Mg₂Si 薄膜的成膜质量有着重要的影响。

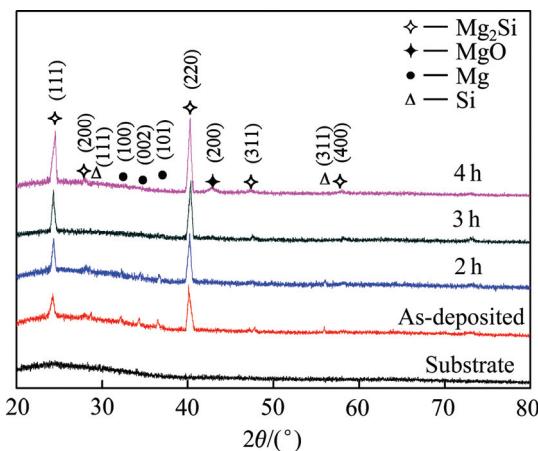


图 9 400 °C 下真空退火后保温不同时间的 Mg₂Si 薄膜的 XRD 谱

Fig. 9 XRD patterns of Mg₂Si films annealed at 400 °C for various hours

表 3 所列为上述薄膜的霍尔效应测试结果。从表 3 可以看出, 薄膜的载流子浓度及霍尔系数均为负值, 说明 Mg_2Si 薄膜经 400 ℃真空退火保温不同时间后仍为 n 型半导体薄膜。随着退火时间的延长, 载流子浓度先减小后增大, 而载流子迁移率先增大后减小。其原因主要是当退火时间较短时, 随着退火时间的延长, 原子有足够时间来充分扩散迁移, 薄膜变得更加致密、均匀, 导致载流子浓度减少, 薄膜中的缺陷相应减少, 有利于载流子的迁移, 致使载流子迁移率增大。而当退火时间延长至 4 h 时, 由于能量的积累以及 Mg 活性较强等原因, 部分 Mg 原子开始被氧化成 MgO , 薄膜中的缺陷相应增多, 阻碍了载流子的迁移, 导致载流子迁移率下降。

图 10 所示为不同退火时间与薄膜 Seebeck 系数、电导率的关系曲线, 从图 10 可以看出, 随着退火时间的延长, 薄膜的电导率先增大后减小, Seebeck 系数的绝对值先减小后增大, 且在保温 3 h 时出现极值。

表 3 400 ℃温度下真空退火保温不同时间后 Mg_2Si 基薄膜的霍尔效应测试结果

Table 3 Test results of Hall measurement of Mg_2Si films annealed at 400 ℃ for various hours

Time/h	Carrier concentration/ cm^{-3}	Carrier mobility/ $(cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1})$	Hall coefficient/ $(cm^3 \cdot C^{-1})$
0	7.756×10^{17}	2.433×10^1	-8.048×10^0
2	5.176×10^{17}	2.936×10^2	-1.206×10^1
3	4.209×10^{17}	6.961×10^2	-1.483×10^1
4	2.174×10^{18}	3.390×10^1	-2.871×10^0

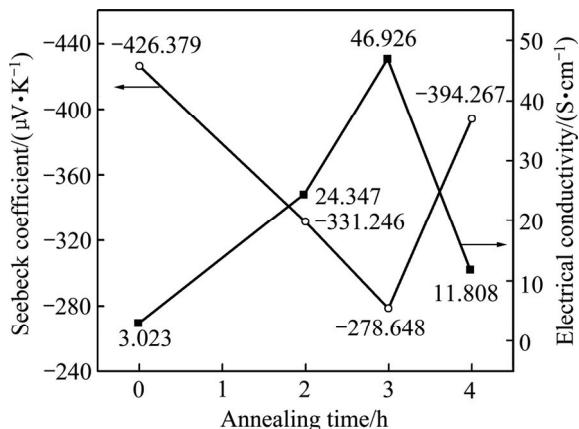


图 10 不同退火时间与薄膜 Seebeck 系数、电导率的关系曲线

Fig. 10 Annealing time dependence of Seebeck coefficient and electrical conductivity of film

当退火时间较短时, 随着退火时间的延长, 原子有足够时间来充分扩散迁移, 薄膜变得更加致密、均匀, 载流子迁移率的增加大于载流子浓度下降的影响, 致使电导率增大, 另一方面, 散射因子减小的影响大于载流子浓度减少的影响, Seebeck 系数的绝对值相应减小。而当进一步延长退火时间后(3~4 h), 部分 Mg 原子逐步被氧化成 MgO , 加上内应力、热膨胀及晶格匹配等因素的影响, 薄膜的电导率减小, Seebeck 系数的绝对值相应增大。

图 11 所示为不同退火时间与薄膜功率因子的关系曲线。从图 11 可以看出, 随着退火时间的延长, 薄膜的功率因子先增大后减小, 在保温 3 h 后取得的最大值为 $0.364 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 。综上分析可知, 保温 3 h 是实验条件下 Mg_2Si 薄膜在 400 ℃温度下真空退火较适宜的保温时间。

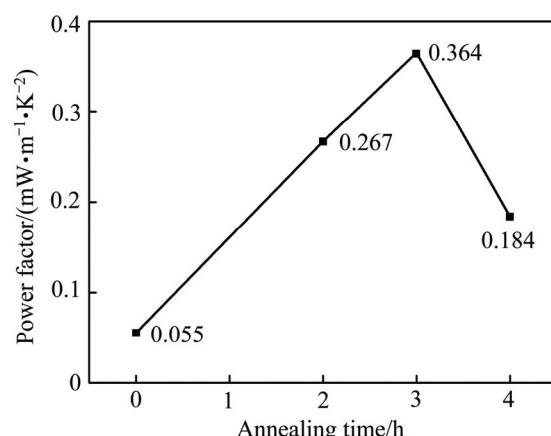


图 11 不同退火时间与薄膜功率因子的关系曲线

Fig. 11 Annealing time dependence of power factor of film

3 结论

1) 由薄膜断面的能谱分析可知, 采用射频磁控溅射 $Mg-Si$ 二元复合靶制备的 Mg_2Si 薄膜中 Mg、Si 元素均匀分布, 且薄膜的 Mg 与 Si 摩尔比为 2:1, 与 Mg_2Si 相组成摩尔比相符; XRD 测试结果表明, 溅射功率、真空退火温度及退火时间对薄膜的成膜质量均有影响。

2) 结合霍尔效应测试及 Seebeck 系数测量结果分析可知: 120 W 溅射功率下沉积的 Mg_2Si 薄膜经 400 ℃真空退火保温时间 3 h 为实验条件下较佳的制备工艺, 薄膜获得的最大功率因子值为 $0.364 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 。

3) 采用射频磁控溅射 $Mg-Si$ 二元复合靶制备

Mg_2Si 薄膜，避免了烧结质量好且符合要求的 Mg_2Si 合金靶材的难题，具有成膜成分可控、成本低等优点。

REFERENCES

- [1] HAN Chao, LI Zhen, DOU Shi-xue. Recent progress in thermoelectric materials[J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(18): 2073–2091.
- [2] VINING C B. An inconvenient truth about thermo-electrics[J]. Nature Materials, 2009, 8(2): 83–85.
- [3] 尹振忠, 朱铁军, 沈俊杰, 杨胜辉, 赵新兵. 制备工艺对 N 型 $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ 合金热电性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1916–1920.
- [4] YIN Zhen-zhong, ZHU Tie-jun, SHEN Jun-jie, YANG Sheng-hui, ZHAO Xin-bing. Effect of preparation methods on thermoelectric properties of N-type $Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$ bulk alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1916–1920.
- [5] ZHANG Xiao, ZHAO Li-dong. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity[J]. Journal of Materomics, 2015, 1(2): 92–105.
- [6] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. Science, 2008, 321(5895): 1457–1461.
- [7] 朱文, 杨君友, 崔昆. 热电材料在发电和制冷方面的应用前景及研究进展[J]. 材料科学与工程, 2002, 20(4): 585–588. ZHU Wen, YANG Jun-you, CUI Kun. Application perspective in power generation and cooling and research status of thermoelectric materials[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 20(4): 585–588.
- [8] POŽEGA E, IVANOV S, STEVIĆ Z, KARAN- OVIĆ L, TOMANEC R, GOMIDŽELOVIĆ L, KOSTOV A. Identification and characterization of single crystal $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3279–3285.
- [9] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermo- electric materials[J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 105–114.
- [10] 王蕾, 王鸣, 赵栋梁. 高度织构 Ni 掺杂 Na_3CoO_2 氧化物的制备及其热电性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(11): 2056–2061.
- [11] WANG Lei, WANG Ming, ZHAO Dong-liang. Thermoelectric properties of highly textured Ni-substituted Na_3CoO_2 ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2056–2061.
- [12] BASHIR M B A, SAID S M, SABRI M F M, SHNAWAH D A, ELSHEIKH M H. Recent advances on $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ materials for thermo-electric generation[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 37: 569–584.
- [13] ZHOU Shu-cai, BAI Chen-guang. Microwave direct synthesis and thermoelectric properties of Mg_2Si by solid-state reaction[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(8): 1785–1789.
- [14] 彭华, 王春雷, 李吉超, 王洪超, 王美晓. Mg_2Si 的电子结构和热电输运性质的理论研究[J]. 物理学报, 2010(6): 4123–4129.
- [15] PENG Hua, WANG Chun-lei, LI Ji-chao, WANG Hong-chao, WANG Mei-xiao. Theoretical investigation of the electronic structure and thermoelectric transport property of Mg_2Si [J]. Acta Physica Sinica, 2010(6): 4123–4129.
- [16] VENKATASUBRAMANIAN R, SIIVOLA E, COLPITTS T, O'QUINN B. Thin-film thermo-electric devices with high room-temperature figures of merit[J]. Nature, 2001, 413(6856): 597–602.
- [17] HARMAN T C, TAYLOR P J, WALSH M P, LAFORGE B E. Quantum dot superlattice thermo-electric materials and devices[J]. Science, 2002, 297(5590): 2229–2232.
- [18] NIELSCH K, BACHMANN J, KIMLING J. Thermoelectric nanostructures: from physical model systems towards nanograined composites[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1: 713–731.
- [19] LI Jing-feng, LIU Wei-shu, ZHAO Li-dong, ZHOU Min. High-performance nanostructured thermoelectric materials[J]. NPG Asia Materials, 2010, 2(4): 152–158.
- [20] SZCZECH J R, HIGGINS J M, JIN S. Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nano-structured materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(12): 4037–4055.
- [21] ALAM H, RAMAKRISHNA S. A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials[J]. Nano Energy, 2013, 2(2): 190–212.
- [22] 陈立东, 熊震, 柏胜强. 纳米复合热电材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2010, 25(6): 561–568.
- [23] CHEN Li-dong, XIONG Zhen, BAI Sheng-qiang. Recent progress of thermoelectric nanocomposites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(6): 561–568.
- [24] ZHOU Yang, LI Liang-liang, TAN Qing, LI Jing-Feng. Thermoelectric properties of Pb-doped bismuth telluride thin films deposited by magnetron sputtering[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 590: 362–367.
- [25] ZHANG Zhi-wei, WANG Yao, DENG Yuan, TAN Ming. Growth and transport properties of layered bismuth telluride thin films via radio frequency magnetron sputtering[J]. Journal of Inorganic Materials, 2011, 26(5): 555–560.

Thermoelectric properties of Mg₂Si thin films prepared by magnetron sputtering based on composite target

CHEN Zhi-jian, LI Jian-xin, ZHOU Bai-yang, WEN Cui-lian

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: The Mg₂Si thermoelectric thin films were fabricated by radio frequency magnetron sputtering with the Mg-Si binary composite target. The effects of sputtering power, vacuum annealing temperature and annealing time on the qualities of Mg₂Si thin films were studied to find out the optimal preparation process. The properties of the thin films were tested by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Hall effect tester, film Seebeck coefficient measurement system. As showed in energy dispersive X-ray spectrum of the Mg₂Si thin film profile, Mg and Si in the thin films distribute uniformly and the mole ratio of Mg to Si in thin films is about 2:1, which is consistent with the mole ratio of Mg₂Si phase. XRD results show that the sputtering power, vacuum annealing temperature and annealing time have effects on the film quality. The test results of Hall measurement and Seebeck coefficients measurement reveal that all the samples are n-type. The Seebeck coefficients are in the range of -278.648– -483.562 μV/K, and the electrical conductivities are in the range of 1.240–46.926 S/cm. Among all, the Mg₂Si thin film deposited with 120 W and annealed at 400 °C for 3 h have the highest power factor of 0.364 mW/(m·K²).

Key words: Mg₂Si thin film; radio frequency magnetron sputtering; optimal preparation process; thermoelectric properties

Foundation item: Project(51301039) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (LXKQ201305) supported by the Project Sponsored by the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry, China

Received date: 2015-07-10; **Accepted date:** 2016-01-16

Corresponding author: ZHOU Bai-yang; Tel: +86-15860836657; E-mail: zby_112921@163.com

(编辑 龙怀中)