



# Ag 掺杂 ZnSb 基热电薄膜的膜层结构和热电性能

李建新<sup>1</sup>, 周白杨<sup>1,2</sup>, 陈志坚<sup>1</sup>

(1. 福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350116;  
2. 福州大学 至诚学院, 福州 350002)

**摘要:** ZnSb 基热电材料是中温区热电性能较好的一种材料, 为进一步提升其性能, 采用磁控溅射(射频+直流)的方法制备掺杂型 ZnSb 基热电薄膜; 通过改变溅射功率控制 Ag 元素的掺杂量, 通过真空退火来实现掺杂元素的均匀化和膜层的结晶, 真空退火温度选用 300 ℃, 退火时间为 1 h。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; 研究 Ag 掺杂对 ZnSb 基热电薄膜膜层结构和热电性能的影响。结果表明: 随着 Ag 掺杂量的增加, 薄膜的膜层结构显著改善, 掺杂后薄膜中出现 Ag<sub>3</sub>Sb 和 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 两种新相; 掺杂后薄膜的热电性能相比未掺杂薄膜的提升较大, 掺杂对薄膜的 Seebeck 系数也产生了较大的影响。当 Ag 掺杂量(摩尔分数)为 2.88% 时, 样品获得最大的功率因子, 在 573 K 温度下功率因子为 1.979 mW/(m·K<sup>2</sup>)。

**关键词:** ZnSb 基热电薄膜; 磁控溅射; Ag 掺杂; 膜层结构; 热电性能

文章编号: 1004-0609(2019)-02-0312-07

中图分类号: TB34

文献标志码: A

随着工业 4.0 的到来, 全球经济对清洁能源的需求不断增长, 寻求新的绿色能源成为当务之急, 热电材料作为一种能有效实现热能与电能相互转换的新型功能材料, 对环境绿色无污染而倍受青睐<sup>[1-6]</sup>。材料的热电性能取决于热电优值  $ZT$ ,  $ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa$ (其中,  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为温度,  $\kappa$  为热导率),  $ZT$  值越大, 则材料的热电转换效率越高<sup>[7-9]</sup>。

ZnSb 基热电材料作为目前中温区热电性能相对较好的一种而备受关注, 近年来其热电性能的研究还主要停留在块体材料上, 热电性能的提升越来越困难, 距离实际应用有较大的距离<sup>[10-12]</sup>。低维化和掺杂是提升材料性能的两种重要方式<sup>[13-15]</sup>; 磁控溅射是制备低维化材料的重要手段, 将磁控溅射应用于热电薄膜的制备已有报道<sup>[16-17]</sup>, 掺杂型 Mg<sub>2</sub>Si 基热电材料的性能更是有了显著提升<sup>[18]</sup>, 但是目前关于 ZnSb 基热电材料的低维化和掺杂的研究还相对较少, 本文通过磁控溅射的方法实现 ZnSb 基热电材料的低维化和掺杂, 着重探讨掺杂对 ZnSb 基热电薄膜的膜层结构和热电性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 设备

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 Zn-Sb 二元复合靶, Zn 与 Sb 的摩尔比为 4:3, 纯度(质量分数)为 99.99%; 直流磁控溅射靶材选用纯度为 99.999% 的 Ag 靶; 衬底选用厚度为 1 mm 的钠钙玻璃。

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, 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, 通过 ZEM-3 型热电系数测量仪等测量薄膜的 Seebeck 系数和变温电导率。

### 1.2 实验参数

溅射前磁控溅射真空室的本底真空为  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa, 工作气体选用纯度为 99.999% 的 Ar, 气体流量为

基金项目: 国家自然科学资金资助项目(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: 2018-01-16; 修订日期: 2018-04-30

通信作者: 周白杨, 教授; 电话: 15860836657; E-mail: zby@fzu.edu.cn

30 mL/min, 工作气压维持在 0.5 Pa, 靶基距为 65 mm, Zn-Sb 二元复合靶采用射频溅射, 溅射功率为 50 W; Ag 靶采用直流溅射, 溅射选用 30、60 和 90 W 等 3 种溅射功率。ZnSb 薄膜通过连续沉积 1 h 获得; 掺杂型 ZnSb 基热电薄膜采用交替沉积的方法来获得, 先沉积 ZnSb 层 4 min, 再沉积 Ag 层 20 s, 如此反复循环 13 次, 最后再沉积一层 ZnSb, 而后通过真空退火使其均匀化。

薄膜真空退火主要有两个作用, 一是使薄膜中的元素分布均匀化, 二是使膜层结晶。利用磁控溅射真空室内的加热装置对薄膜进行真空退火, 所有样品退火前真空室的本底真空度为  $3.0 \times 10^{-4}$  Pa, 退火过程中通入 Ar 并使真空度维持在 20 Pa 左右, 真空退火温度选用 300 °C, 退火时间选用 1 h。

实验样品编号及实验参数如表 1 所示。

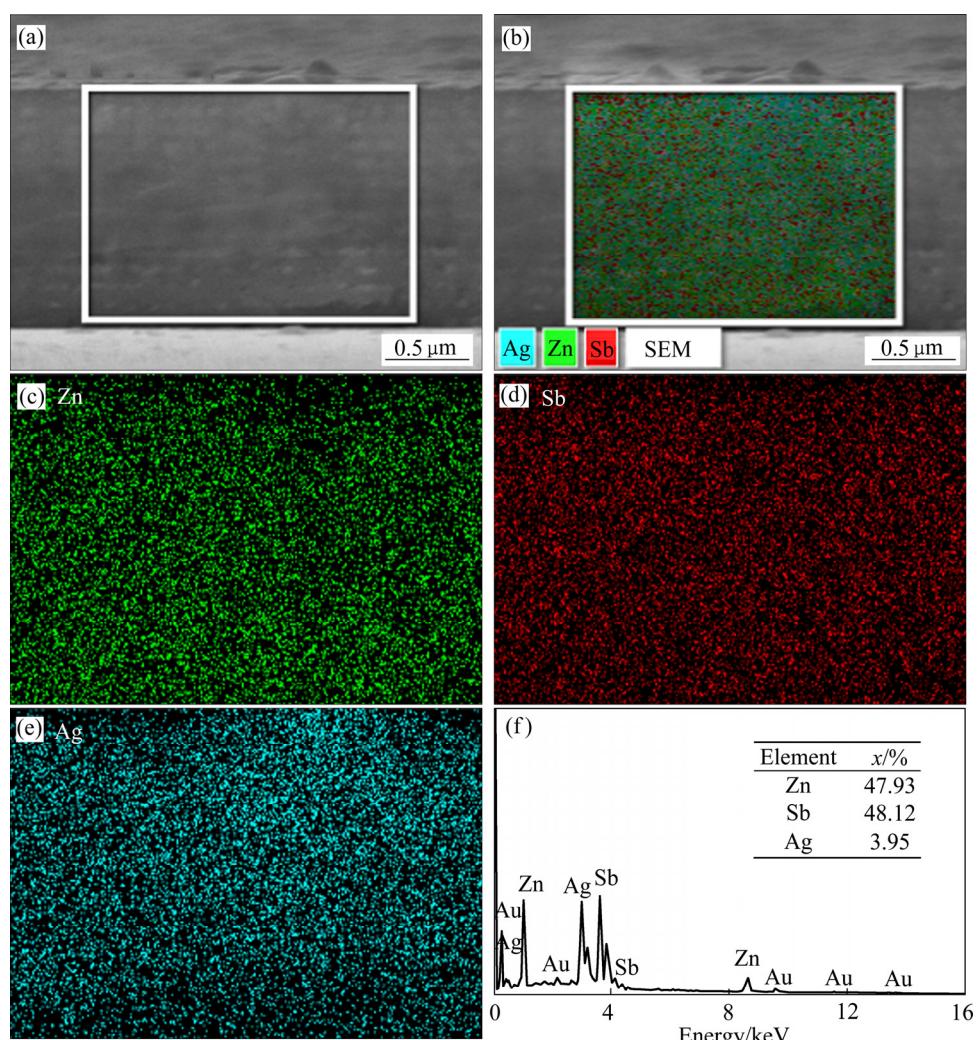


图 1 溅射功率 90 W 时制备的 Ag 掺杂型 ZnSb 基热电薄膜断面的 SEM 像及元素面扫描分布结果

Fig. 1 SEM image and element map scanning results of doped ZnSb-based thermoelectric thin films prepared by Ag target sputtering power of 90 W; (a) Sectional topograph; (b) Total element distribution map; (c) Element distribution of Zn; (d) Element distribution of Sb; (e) Element distribution of Ag; (f) Film EDS spectrum

表 1 实验样品编号及实验参数

Table 1 Experimental sample number and experimental parameters

Sample No.	RF power/W	DC power/W
C1	50	0
E1	50	30
E2	50	60
E3	50	90

## 2 结果分析

### 2.1 ZnSb 基热电薄膜 SEM 测试结果分析

图 1 所示为溅射功率 90 W 时制备的 Ag 掺杂型 ZnSb 基热电薄膜断面的 SEM 像及元素面扫描分布结

果(其他溅射功率下制备的掺杂型样品的 SEM 测试结果类似, 不重复列出)。从图 1 可以看出, 各元素均匀分布于薄膜中, 不存在分层的问题, 因此, 通过 Zn-Sb 二元复合靶与 Ag 单质靶的交替沉积及后续的真空均匀化退火能实现 Ag 的均匀掺杂; 从薄膜的能谱图中可知, 薄膜中 Zn 与 Sb 摩尔比维持在 1:1, 与 ZnSb 相组成摩尔比相符; Ag 靶直流溅射功率为 30 W 和 60 W 时制备的 ZnSb 基薄膜的 Ag 掺杂量(摩尔分数)分别为 1.86%(样品 E1)和 2.88%(样品 E2), Ag 靶直流溅射功率为 90 W 时制备的 ZnSb 基薄膜的 Ag 掺杂量摩尔分数为 3.95%(样品 E3)。Au 元素是在进行 SEM 测试时为了增强信号喷金引入的, 薄膜本身不含 Au。

## 2.2 Ag 掺杂 ZnSb 基热电薄膜的表面形貌分析

图 2 所示为不同 Ag 掺杂量下制备的 ZnSb 基热电薄膜的表面形貌图。其中, 图 2(a)所示为未掺杂 ZnSb 热电薄膜的表面形貌图, 图 2(b)、(c)和(d)所示分别为 Ag 靶溅射功率分别为 30、60 和 90 W 时的 ZnSb 基热电薄膜的表面形貌图。从图 2 可见, 未掺杂薄膜呈现较明显的孔隙, 且数量较多; 掺杂后样品表面形貌明显改善, 样品 E1、样品 E2 和样品 E3 表面致密, 几乎没有孔隙; 分析认为应该是 Ag 掺入后与 Zn 原子和 Sb 原子反应生成新的相, 导致薄膜的形貌发生较大的改变。

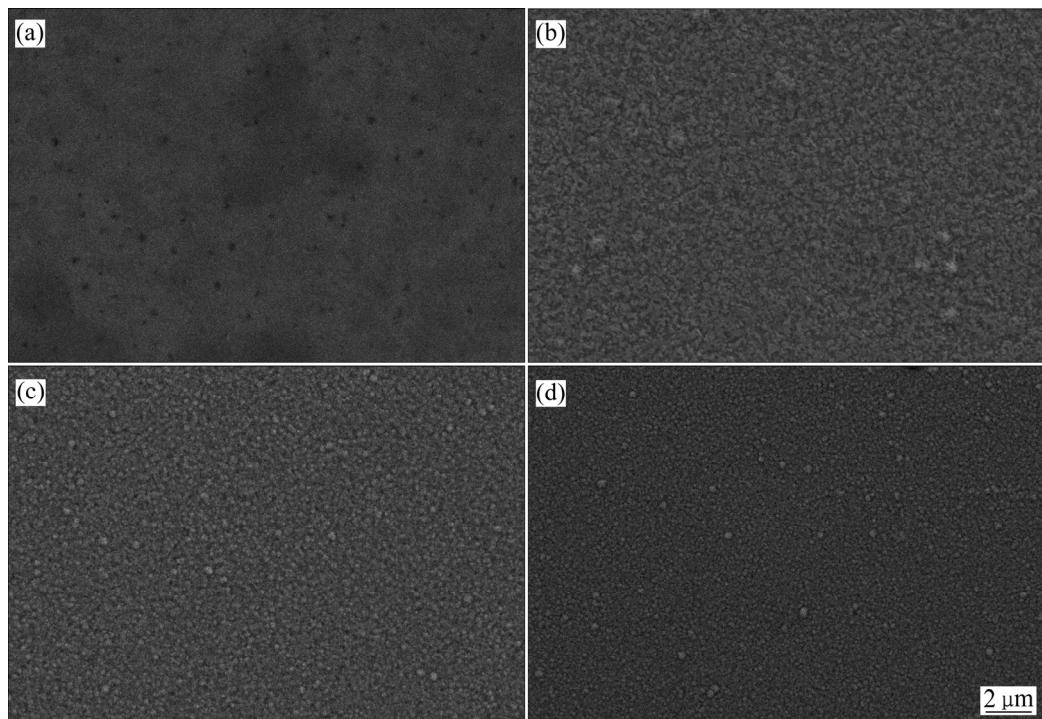


图 2 不同 Ag 靶溅射功率时制备的 ZnSb 基热电薄膜的表面形貌图

Fig. 2 Surface morphologies of ZnSb-based thermoelectric thin films prepared at different Ag doping powers: (a) Without doping; (b) 30 W; (c) 60 W; (d) 90 W

## 2.3 Ag 掺杂 ZnSb 基热电薄膜 XRD 测试结果分析

图 3 所示为不同 Ag 掺杂量下制备的 ZnSb 基热电薄膜的 XRD 谱。从图 3 可以看出, 相比于样品 C1, 样品 E1 出现了  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  的衍射峰, 样品 E2  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  的衍射峰数目增多, 而且出现了  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的衍射峰; 样品 E3 中  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  的衍射峰增强,  $\text{ZnSb}$  的衍射峰减弱, 没有检测到  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的衍射峰。由此可见, 在一定的 Ag 掺杂量范围内, Ag 掺杂后与薄膜中的 Sb 原子结合生成了  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ , 并随着 Ag 含量的增多, Zn 原子相对过量并与 Sb 原子结合生成  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , 但当 Ag 的含量继续增加时反而检测不到  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , 有可能是过量的 Ag 阻碍了  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的形成。

## 2.4 不同 Ag 掺杂量对 ZnSb 基热电薄膜电输运性能的影响

表 2 所示为不同 Ag 掺杂量下制备的 ZnSb 基热电薄膜的霍尔效应测试结果。从表 2 可以看到, 所有薄膜的载流子浓度及霍尔系数均为正值, 表明不同 Ag 掺杂量下制备的 ZnSb 基热电薄膜均为 P 型半导体薄膜; 随着 Ag 元素含量的增加, 样品的载流子浓度增大, 载流子迁移率整体呈下降的趋势, 分析认为其主要原因是: Ag 原子加入后提供多余的电子, 增加了载流子浓度, 同时提高了晶格对载流子的散射作用, 导致载流子迁移率有所下降。不同 Ag 掺杂量的 ZnSb 基

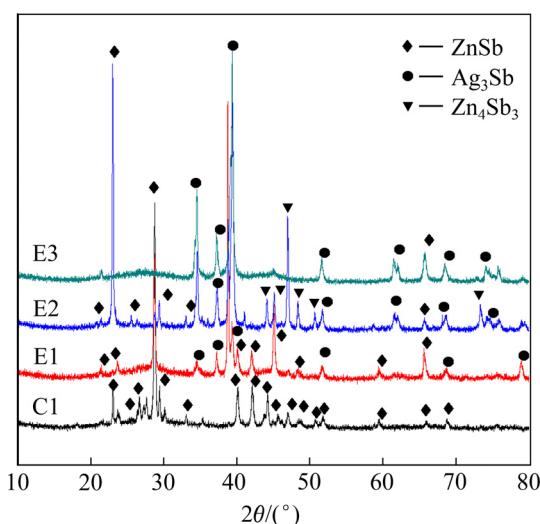


图3 不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜样品XRD谱  
Fig. 3 XRD patterns of ZnSb-based thermoelectric thin films prepared with different Ag doping amounts

薄膜的电导率较未掺杂ZnSb薄膜的电导率有一定的提升,且随Ag掺杂量的增多而增大。根据关系式 $\sigma=n e \mu$ (其中,  $\sigma$ 为电导率;  $n$ 为载流子浓度;  $e$ 为电子量;  $\mu$ 为载流子迁移率),可知电导率同时受载流子浓度和载流子迁移率的共同影响。Ag掺杂虽然提高了晶格对载流子的散射作用,使载流子迁移率下降,但由于薄膜内载流子浓度大幅提高,且载流子浓度的增加对增大电导率的贡献大于载流子迁移率的下降对减小电导率的影响,致使Ag掺杂ZnSb基薄膜的电导率增大。

表2 不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜的电输运性能  
Table 2 Electrical transport properties of ZnSb-based thermoelectric thin films prepared under different Ag doping amounts

Sample No.	Carrier concentration/ $\text{cm}^{-3}$	Carrier mobility/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1})$	Conductivity/ $(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$
C1	$2.646 \times 10^{18}$	$3.703 \times 10^2$	$4.693 \times 10^1$
E1	$2.035 \times 10^{19}$	$2.862 \times 10^2$	$7.066 \times 10^1$
E2	$2.463 \times 10^{19}$	$2.233 \times 10^2$	$5.406 \times 10^2$
E3	$3.539 \times 10^{21}$	$3.197 \times 10^1$	$4.622 \times 10^2$

图4所示为不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜样品的电导率随测试温度变化的关系曲线。从图

4可以看出,未掺杂的ZnSb基热电薄膜的电导率较小,Ag掺杂型ZnSb基热电薄膜的电导率相对较大。样品C1和E1的电导率随测试温度增加而连续升高,其原因可能是随着测试温度的升高,ZnSb基热电薄膜中的载流子获得能量,提高了迁移率,从而增大了电导率;随着Ag掺杂量的增加,载流子浓度增大,导致电导率增大,但当载流子浓度继续增大(样品E2、E3)时,载流子之间相互阻碍作用较强,导致载流子迁移率及电导率并没有随测试温度的升高而明显提高。

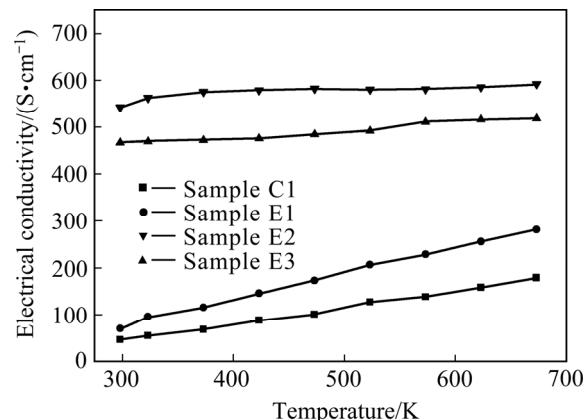


图4 不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜样品的电导率随测试温度变化的关系曲线  
Fig. 4 Relationship between electrical conductivity of ZnSb-based thermo-electric thin films prepared with different Ag doping values

## 2.5 不同Ag掺杂量对ZnSb基热电薄膜Seebeck系数的影响

图5为不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜的Seebeck系数随测试温度变化的关系曲线。从图5可以看到,未掺杂的ZnSb薄膜的Seebeck系数大于所有不同Ag掺杂量的ZnSb基薄膜的Seebeck系数,而且随着Ag掺杂量的增加,样品的Seebeck系数呈下降的趋势;所有样品的Seebeck系数随着测试温度的升高先缓慢上升,在525 K附近达到最大值,继续升高温度Seebeck系数又小幅度下降;根据Seebeck系数关系式 $\alpha=-(k/e)(\gamma+c-\ln n)^{[7-9]}$ 可知(其中, $\alpha$ 为Seebeck系数; $k$ 为Beltzmann常数; $\gamma$ 为散射因子; $c$ 为常数),薄膜的Seebeck系数与载流子浓度呈反比关系,所以未掺杂的ZnSb薄膜的Seebeck系数反而大;随着测试温度的升高,载流子运动加剧,散射作用增强,使得ZnSb基薄膜的Seebeck系数有所增大;继续升温,虽然散射作用有所增强,但载流子浓度的增多对降低薄膜Seebeck系数绝对值的影响大于散射作用的增强对增大薄膜Seebeck系数的贡献,导致ZnSb基薄膜的Seebeck系数有所降低。

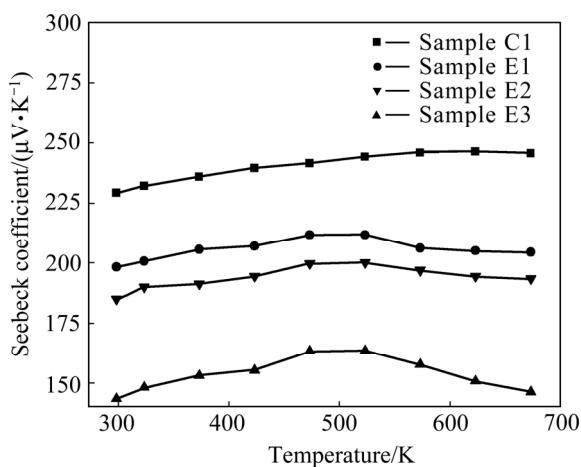


图5 不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基薄膜的Seebeck系数随测试温度变化的关系曲线

**Fig. 5** Changing curves of Seebeck coefficient with test temperature for ZnSb-based thin films prepared with different Ag doping amounts

## 2.6 不同Ag掺杂量对ZnSb基热电薄膜功率因子的影响

根据功率因子关系式  $PF=\alpha^2\sigma$ , 计算并作出了不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜的功率因子随测试温度变化的关系曲线结果如图6所示。从图6可以看到, 不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基热电薄膜的功率因子整体上大于未掺杂的ZnSb热电薄膜的功率因子; 随着测试温度的升高, 未掺杂的ZnSb薄膜的功率因子持续增大, 所有Ag掺杂的ZnSb基薄膜的功率因子均呈现先增后减的趋势。这是薄膜电导率与

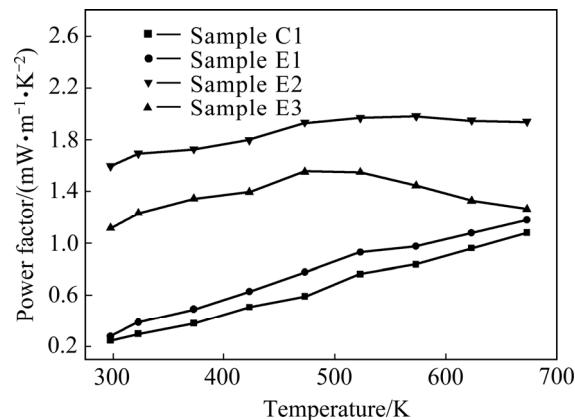


图6 不同Ag掺杂量下制备的ZnSb基薄膜的功率因子随测试温度变化的关系曲线

**Fig. 6** Changing curves of power factor with test temperature for ZnSb-based thin film prepared with different Ag doping amounts

Seebeck系数共同作用的结果, 未掺杂的ZnSb薄膜的Seebeck系数虽然要大于不同Ag掺杂量的ZnSb基薄膜的Seebeck系数, 但Ag掺杂后的ZnSb基薄膜的电导率得到了大幅提升, 从而增大了Ag掺杂ZnSb基薄膜的功率因子。不同Ag掺杂量中, 掺杂量(摩尔分数)为2.88%的ZnSb基薄膜(E2)的功率因子总体上大于另外两个Ag掺杂量的ZnSb基薄膜的功率因子, 在573 K温度下获得最大值为1.979 mW/(m·K²)。综上分析可知, 在本实验条件下, 掺杂型ZnSb基薄膜较佳的Ag掺杂量为2.88%。

## 3 结论

1) 未掺杂前ZnSb基热电薄膜表面有较多的孔隙, 随着Ag掺杂量的增加, 薄膜样品的表面变得均匀致密; 不同Ag掺杂量的ZnSb基热电薄膜中Zn与Sb摩尔比均维持在1:1, 与ZnSb相组成原子比相符; 且Ag原子均匀分布于薄膜中, 不存在分层的问题; 可见, 通过Zn-Sb二元复合靶与Ag单质靶的交替沉积及后续的真空均匀化退火能够实现Ag的均匀掺杂。

2) 不同Ag掺杂量的ZnSb基热电薄膜的载流子浓度及霍尔系数均为正值, 说明薄膜均为P型半导体薄膜; 不同Ag掺杂量的ZnSb基热电薄膜的电导率均大于未掺杂的ZnSb热电薄膜的电导率, 且随Ag掺杂量增多而增大。

3) ZnSb热电薄膜的Seebeck系数大于不同Ag掺杂量的ZnSb基热电薄膜的Seebeck系数, 且Seebeck系数随着Ag元素含量的增加而降低。

4) 实验条件下, 掺杂型ZnSb基薄膜的Ag掺杂量为2.88%时可获得最大的功率因子, 在573 K温度下功率因子为1.979 mW/(m·K²)。

## 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 thermoelectrics[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<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub>合金热电性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(8): 1916–1920.
- 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  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$  bulk alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(8): 1916–1920.
- [4] ZHANG Xiao, ZHAO Li-dong. Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity[J]. Journal of Materomics, 2015: 1–31.
- [5] BELL L E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems[J]. Science, 2008, 321(5895): 1457–1461.
- [6] POTHIN R, AYRAL R M. Interest of the differential analysis on the characterization of thermoelectric materials: ZnSb[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 657: 358–365.
- [7] POŽEGA E, IVANOV S, STEVIĆ Z, KARAN-OVIĆ L, TOMANEC R, GOMIDŽELOVIĆ L, KOSTOV A. Identification and characterization of single crystal  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(10): 3279–3285.
- [8] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermo-electric materials[J]. Nature Materials, 2008, 7(2): 105–114.
- [9] 王蕾, 王鸣, 赵栋梁. 高度织构Ni掺杂 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 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.  
WANG Lei, WANG Ming, ZHAO Dong-liang. Thermoelectric properties of highly textured Ni-substituted  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ceramics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(11): 2056–2061.
- [10] SHABALDIN A A, PROKOF'EVA L V, KONSTANTINOV P P, BURKOV A T, FEDOROW M I. Acceptor impurity of copper in ZnSb thermoelectric[J]. Materials Today Proceedings, 2015, 2(2): 699–704.
- [11] FEDOROV M I, PROKOFIEVA L V, RAVICH Y I, KONSTANTINOV P P, PSHENAY-SEVEVIN D A, SHABALDIN A A. Thermoelectric efficiency of intermetallic compound ZnSb[J]. Semiconductors, 2014, 48(4): 432–437.
- [12] KINGA N, PHILIPPE J. Influence of exchange-correlation functional on the electronic properties of ZnSb as promising thermoelectric materials[J]. Journal of Electronic Materials, 2015: 1540–1546.
- [13] ZHENG Zhuang-hao, FAN Ping. Enhanced thermoelectric properties of Cu doped ZnSb based thin films[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 668: 8–12.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 陈志坚, 李建新, 周白杨, 温翠莲. 基于复合靶溅射制备 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 薄膜及其热电性能[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1214–1221.  
CHEN Zhi-jian, LI Jian-xin, ZHOU Bai-yang, WEN Cui-lian. Thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thin film prepared by magnetron sputtering based on composite target[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(6): 1214–1221.
- [18] CHEN Z J, ZHOU B Y, LI J X, WEN C L. Thermoelectric properties of Al-doped  $\text{Mg}_2\text{Si}$  thin films deposited by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2016, 386: 389–392.

# Effect of Ag doping on film structure and thermoelectric properties of ZnSb-based thermoelectric thin films

LI Jian-xin<sup>1</sup>, ZHOU Bai-yang<sup>1,2</sup>, CHEN Zhi-jian<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China;  
2. Zhicheng College, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** The ZnSb-based thermoelectric material is a kind of material with good thermoelectric properties in middle temperature region. In order to further improve its performance, ZnSb thermoelectric thin films were fabricated by magnetron sputtering (RF+DC) with the Zn-Sb binary composite target. The doping amount of the Ag element was controlled by changing the sputtering power. The annealing temperature was 300 °C and the annealing time was 1h; the homogenization of the dopant elements and the crystallization of the samples were carried out by vacuum annealing. The properties of the films were tested by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffractometry (XRD), Hall effect tester and thin film Seebeck coefficient measurement system. The effects of doping on the structure and thermoelectric properties of ZnSb-based thermoelectric thin film were studied. The results show that the film structure of the sample improves significantly with the increase of the amount of Ag doping. After the doping, two new phases, Ag<sub>3</sub>Sb and Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub>, appear in the doped film. The thermoelectric properties of the doped films improves compared to those of the films without doping. The dopant has a great influence on the Seebeck coefficient of the sample film. It is concluded that the two new phases, Ag<sub>3</sub>Sb and Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> form after doping are the key factors that cause the structure and thermoelectric properties of ZnSb-based thermoelectric thin film.

**Key words:** ZnSb based thermoelectric thin film; magnetron sputtering; Ag doped; film structure; thermoelectric performance

---

**Foundation item:** Project(51301039) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (LXKQ201305) supported by the Returned Overseas Students to Start Research Fund of Ministry of Education, China

**Received date:** 2018-01-16; **Accepted date:** 2018-04-30

**Corresponding author:** ZHOU Bai-yang; Tel: +86-15860836657; E-mail: zby@fzu.edu.cn

(编辑 龙怀中)