

层状结构富 Mg 的 Mg_2Sn 薄膜相组成与热电性能

刘莹, 宋贵宏, 李贵鹏, 陈雨, 胡方

(沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870)

摘要: 利用高真空磁控溅射设备, 通过顺序沉积制备富 Mg 的 Mg_2Sn 热电薄膜。使用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 以及能谱仪 (EDS) 研究了沉积薄膜的物相组成、表面和截面形貌、元素含量及分布。使用塞贝克 (Seebeck) 系数/电阻分析系统 LSR-3 测量了沉积薄膜的电阻率和 Seebeck 系数, 进而研究不同 Mg 含量的 Mg_2Sn 薄膜的功率因子。结果表明, 采用磁控溅射法可以制备出立方反萤石结构的 Mg_2Sn 相薄膜, XRD 显示, 沉积薄膜是由立方结构的 Mg_2Sn 相和少量的纳米尺寸的金属 Mg 相组成。随着 Mg 靶溅射时间的增加, 纳米金属 Mg 相的含量增加, 电阻率和 Seebeck 系数均表现为先升高后降低, 这归因于少量纳米金属 Mg 相与基体相之间存在相界面。适量的金属 Mg 相存在于 Mg_2Sn 薄膜中, 有利于提高 Seebeck 系数。含有适量纳米尺寸金属 Mg 相的 Mg_2Sn 沉积膜, 因其 Seebeck 系数较高, 电阻率适当, 可获得较高的功率因子。层状结构的 Mg_2Sn 薄膜可显著提高 Seebeck 系数, 尽管电阻率也增加, 但最终使薄膜的功率因子显著提高。

关键词: 热电材料; Mg_2Sn 薄膜; Seebeck 系数; 层状结构; 电阻率

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1780-09

社会的发展需要更多的能源, 传统化石燃料(煤、石油、天然气等)所产生的热量有一部分会以废热的形式散失掉, 而且废热的温度偏低, 因此, 合理高效地利用中低温废热, 不仅能提高能源利用率, 还能减少空气污染^[1]。热电材料可以实现热能与电能之间的相互转换, 是热电转换技术的核心材料, 可以应用于电子制冷^[2]和废热发电^[3]。

热电材料在应用中受到限制主要是由于材料性能差, 使得器件的转化效率大大受到限制^[4]。热电器件转化效率的高低是改善材料热电性能好坏的关键, 卡诺循环效率和材料的热电性能共同决定着热电器件的转化效率。热电材料的转换效率是由热电优值 ZT ($ZT=S^2T/\rho\kappa$) 或功率因子 PF ($PF=S^2/\rho$) 来表征, 其中 S 是材料的塞贝克 (Seebeck) 系数、 T 是工作温度、 ρ 是电阻率、 κ 是热导率^[5]。提高材料热电性能的方法大致可以分为两大类: 提高功率因子和降低晶格热导率。实验结果和理论分析均表明, 调制掺杂元素和优化掺杂的载流子浓度^[6,7]可以提高材料电导率; 能带收敛和共振能级^[8-10]可以提高材料的 Seebeck 系数; 第二相复合^[11,12]和结构纳米化^[13,14]可以降低材料的晶格热导率, 最终都可达到提高 ZT 值的目的。

由于具备良好的热稳定性、在地壳中成分丰富、环

境友好、价格低廉等优点, 同时, 具有 Seebeck 系数大、电阻率适中、热导率小的特点, Mg_2X ($X=Sn, Si, Ge$) 基热电材料受到广泛关注。 Mg_2X ($X=Sn, Si, Ge$) 化合物空间点群为 $Fm\bar{3}m$, 具有立方反萤石结构。在这类热电材料中, 研究最多的是 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 以及它们的固溶体。Sun 等人^[15]通过第一性原理计算输运函数和相关参数, 结果表明, 优化 $Mg_2(Si, Sn)$ 的载流子浓度, 可以显著提高材料的 ZT 值。在 100 K 时, n 型 ZT 值达到 2.25。Zhang 等人^[16]制备掺 0.5%La 的 $Mg_2(Si, Sn)$ 热电材料, 在 810 K 时 ZT 值达到 0.81, 而未掺杂的 $Mg_2(Si, Sn)$ 在 540 K 时 ZT 值仅为 0.18。实验表明, La 的掺杂可以显著提高材料的热电性能。Liu 等人^[17]通过第一性原理计算 Sn 含量 X 在 0.65~0.70 时发现, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ 固溶体中轻导带和重导带出现交叉, 产生谷简并, 使得费米能级附近态密度增加, 引起 Seebeck 系数提高, 在 700 K 且 X 约为 0.7 时, ZT 值高达 1.3。Tang 等人^[18]通过独特的熔融纺丝法制备 p 型掺 5%Ag 的 $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ 材料, 实验表明, Ag 是空穴的有效供体, 随着 Ag 含量的增加, 电导率增大, 热导率降低, 最终优化了 ZT 值, 在 690 K 时 ZT 值达到 0.45。Liu 等人^[19]通过球磨法和热压法制备了 $Mg_2Sn_{0.75}Ge_{0.25}$ 热电材料, 实验表明, 由于出现能带简并现象, 使得电导率和 Seebeck 系数显著提高, 在 450 °C 时 ZT 值达到

收稿日期: 2021-07-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51772193)

作者简介: 刘莹, 女, 1997 年生, 硕士生, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, E-mail: 254625289@qq.com

1.4。Tada 等人^[20]通过液固反应和热压法制备了掺 2.5%Na 的 Mg₂Si_{0.25}Sn_{0.75} 热电材料,结果显示,掺杂乙酸钠比掺杂金属 Na 更能提高空穴浓度,从而提高 Seebeck 系数,降低电阻率,在 400 K 时 *ZT* 值达到 0.4。Zhang 等人^[21]采用两步固相法和等离子活化法烧结制备了掺 7%Li 的 Mg₂Si_{0.3}Sn_{0.7} 热电材料,在 750 K 时 *ZT* 值达到 0.5,热电性能显著提高。其原因是 Li 的存在保持了良好的价带结构并具有较低的惯性有效质量,从而导致空穴迁移率增加和电导率升高。Liu 等人^[22]利用第一性原理计算和热力学分析相结合的方法研究了 Mg₂X(Sn, Si, Ge)的内在点缺陷对材料热电性能的影响机理。结果发现,镁空位和间隙镁是决定 Mg₂X(Sn, Si, Ge)导电类型的主要缺陷。间隙态 Mg 和晶格态 Mg 共享电子,改变了电荷密度分布,并在导带最小值以下产生杂质能级,显著提高了材料的热电性能。Du 等人^[23]采用 B₂O₃ 助熔剂法和热压法制备了 Mg₂Si_{0.5}Sn_{0.5} 热电材料,在掺 1.3%Sb 的基础上添加 8%GaSb,在 720 K 时 *ZT* 值为 0.61。实验表明,Sb 掺杂有效地提高了材料的电导率,对于 Mg₂Si_{0.28}Sn_{0.5}(GaSb)_{0.08}Sb_{0.013} 固溶体而言,其具有较高的电导率、较低的热导率,从而获得了较高的 *ZT* 值。Fu 等人^[24]采用放电等离子烧结技术制备了 p 型 Ga₂Te₅ 基化合物。实验表明,Ga₂SnTe₅ 具有相对较低的热导率、较高的电导率和 Seebeck 系数,使其在 549 K 时 *ZT* 值达到 0.16。Zhang 等人^[25]采用感应熔炼和真空热压法制备了掺 0.3%Sb 的 Mg₂Si 基热电材料,在 783 K 时 *ZT* 值达到 0.7。实验表明,通过掺杂 Sb 可以有效优化载流子浓度和电子有效质量,使其电导率增加,从而提高 *ZT* 值。由于 Mg₂Sn 的带隙较低,仅为 0.35 eV,它更适合作为中低温热电材料。

关于层状结构的热电薄膜研究较少,Huang 等人^[26]综述了典型二维层状材料的研究进展:① 用第一性原理计算研究了 IV-VI 族多层材料(GeS、GeSe、SnS 和 SnSe)的热输运性质,它们的平均导热率分别为 6.38, 5.23, 3.08 和 2.77 W (m K)⁻¹。与块状材料相比,多层材料的 *ZT* 值增加。多层 GeS、GeSe、SnS 和 SnSe 的 *ZT* 值分别为 1.85、1.99、1.88 和 3.27,这主要由于费米能级附近态密度较高,从而使 Seebeck 系数值高出同类块体材料很多。② III-VI 族热电材料(InSe、GaSe、GaS 和 Tl₂O)作为典型二维层状材料,当层厚适当时,功率因子较高,主要是由于层间的量子束缚作用导致费米能级附近态密度增加,Seebeck 系数增大。③ IV-V 族化合物(SiP、SiAs、GeAs 和 GeP)的层间耦合作用较强,使得热导率较低,其中 n 型 GeAs₂ 的功率因子可达 4.2 mW/m K²。④ 过渡金属二硫化物(transition metal dichalcogenides, TMDs),例如 MX₂(M=Mo, W; X=S, Se, Te)具有典型的

层状结构,由于范德华力的相互作用,使得层间耦合效果明显,量子束缚效应和能谷简并的共同作用,使得载流子输运性能大大提高,从而使 TMDs 材料具有较高的 Seebeck 系数和较低的热导率。Zhang 等人^[27]通过第一性原理研究了层状 TiNBr 热电材料,结果发现,层状结构金属氮卤化物 MNX(M=Ti, Zr, Hf; X=Cl, Br, I)具有极高的 Seebeck 系数,在 300 K 时高达 2215 μV K⁻¹。在 800 K 时,其晶格热导率低至 1.34 W (m K)⁻¹,*ZT* 值得到明显改善。Guo 等人^[28]采用真空蒸发法在 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 衬底上沉积 Ni 薄膜,再将 Ni 薄膜逐层堆积在衬底上,进而得到 Ni/Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 多层热电材料。其中 Ni 和 Bi₂Te₃ 基热电材料形成的相界面产物为二元 Ni_xTe_y 金属间化合物,表现为金属或半金属性质,具有良好的电输运性能。该研究的多层热电材料与其衬底相比,电导率和 Seebeck 系数均增加,同时由于形成的异质界面使声子散射增强,热导率大幅下降,优化了 *ZT* 值。Zhang 等人^[29]通过最小化轨道的晶体场分裂能量来实现和设计高性能层状热电材料,从而实现高轨道简并。这种方法可通过形成固溶体和双轴应变来优化功率因子。该实验制备了层状 CaAl₂Si₂ 型 Zintl 化合物,其具有良好的电子输运特性。通过调整层状 CaAl₂Si₂ 型 Zintl 化合物轨道的相对质量来实现高轨道简并,并产生良好的电子输运特性,从而获得较高 *ZT* 值,热电性能得到改善。关于 Mg₂Sn 薄膜层状结构的热电性能研究较少。

本研究采用高真空磁控溅射仪制备 Mg₂Sn 热电薄膜。由于 Mg 元素的蒸气压较高,特别是在低气压下容易蒸发,这造成常规的合金靶沉积的 Mg₂Sn 薄膜的 Mg 成分的不可控。因此,为了控制沉积薄膜的 Mg 含量,作者使用金属 Mg 靶和 Mg-Sn 合金靶通过顺序沉积来获得 Mg₂Sn 薄膜。通过控制样品在金属 Mg 靶附近的溅射时间,制备了不同 Mg 含量的层状结构的 Mg₂Sn 薄膜,并对其热电性能进行研究。

1 实验

使用高真空磁控溅射仪(型号 JGP350),选用电阻率大于 2000 Ω cm 单晶 Si(111)为衬底,通过顺序沉积 Mg 和 Sn 元素扩散反应制备 Mg₂Sn 薄膜。由于 Mg 元素的蒸汽压较高,在真空烧结时易造成缺失,所以制备 Mg₂Sn 合金靶时,在化学计量比为 2:1 的基础上,多加入 10% 的 Mg 元素。采用高纯度 Mg 粉(99.9%)和 Sn 粉(99.9%)按所需比例进行称量、混合,用压片机以 200 MPa 的压力压制成直径为 63 mm、高为 4 mm 的圆片,并在 400 °C 和 4.0×10⁻⁴ Pa 下真空烧结 1 h,得到 Mg-Sn 合金靶材。切取 60 mm×20 mm 的单晶 Si 片,并使用丙酮和无水乙醇依次对衬底 Si 片进行 8 min 的超声清洗,取出后吹干,

并将其固定在溅射室内指定位置。将靶材于样品距离 60 mm，溅射室的本底真空度达到 4.0×10^{-4} Pa 后，通入 Ar 气，控制 Ar 气流量为 35 mL/min，腔体压强为 0.6 Pa。实验过程中，Mg 靶和 Mg-Sn 合金靶均使用直流靶进行溅射，功率分别为 75 和 90 W，负偏压为 100 V。Mg 靶的溅射时间范围是 80~100 s，在 1 个周期内合金靶的溅射时间一直保持在 60 s。S1、S2、S3、S4 和 S5 样品分别对应 Mg 靶溅射时间 80、85、90、95 和 100 s。采用顺序沉积的方式，第 1 层为 Mg，第 2 层为 Mg-Sn 合金，最后 1 层为 Mg，总的沉积时间约为 90 min。

使用日本岛津生产、型号为 XRD-7000 的 X 射线衍射仪对沉积的 Mg-Sn 薄膜进行相组成分析。测试条件为 Cu 靶、衍射束为 $K\alpha$ 射线、管电压为 50 kV、管电流为 100 mA、衍射角 2θ 范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 、扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$ 。使用日本日立生产、型号为 S-3400N 的钨灯丝扫描电子显微镜与配备的能谱仪(EDS)分析沉积的 Mg-Sn 薄膜的微区元素种类、含量和分布。使用日本日立生产、型号为 SU-8010 的场发射扫描电镜(FESEM)对沉积的 Mg-Sn 薄膜的表面和截面进行观察。使用德国生产、型号为 LSR-3 的 Seebeck 系数/电阻分析系统，来测量沉积的 Mg-Sn 薄膜的 Seebeck 系数和电阻率，测量时，腔体内真空度达到 9.9×10^{-2} Pa 时，向内充入 He 气作为保护气体，温度范围为 $25 \sim 320^\circ\text{C}$ ，温度间隔 10°C ，升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ，每个温度点附近均进行一次测量。由于衬底 Si 的电阻率较大，测量时可以把衬底看成绝缘体处理。

2 结果与分析

2.1 沉积 Mg-Sn 薄膜的物相与结构

根据能谱(EDS)对沉积的 Mg-Sn 薄膜成分进行定量分析，得到了薄膜中 Mg 和 Sn 的含量如表 1 所示。由表 1 可见，随着 Mg 靶溅射时间由 80 s 增加到 100 s，沉积膜中的 Mg 含量逐渐增加，而薄膜中的 Sn 含量逐渐降低。Mg 元素含量由 73.22at% 增加到 85.41at%，Sn 元素含量由 26.78at% 降低到 14.59at%，Mg 和 Sn 的原子比 [Mg]/[Sn] 从 2.73 提高到 5.85，剩余金属 Mg 的含量也由 19.66at% 提高到 56.23at%。这说明改变 Mg 靶单次溅射时间，沉积膜中 Mg 的含量也随之改变，与预期相符。由于沉积膜是通过顺序沉积获得的，虽然最外层是金属 Mg 层，但对截面表层部分进行 EDS 谱分析，结果表明该处的 Mg 和 Sn 含量略大于 2:1。这表明，在薄膜表层的 Mg 通过扩散都与近邻的 Sn 进行了化学反应，生成 Mg_2Sn 。

图 1 为不同 Mg 含量的 Mg-Sn 薄膜 XRD 图谱。由图 1 可见，在衍射角 2θ 为 22.747° 、 26.330° 、 37.587° 、 44.392° 、 46.483° 、 54.196° 、 59.513° 和 61.245° 附近出现

表 1 不同 Mg 含量的 Mg_2Sn 薄膜成分

Table 1 Composition of Mg_2Sn film samples with different Mg contents

| Sample No. | Mg target sputtering time/s | Mg content /at% | Sn content /at% | [Mg]/[Sn] atomic ratio | Surplus Mg content /at% |
|------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|------------------------|-------------------------|
| S1 | 80 | 73.22 | 26.78 | 2.73 | 19.66 |
| S2 | 85 | 76.57 | 23.43 | 3.27 | 29.71 |
| S3 | 90 | 78.47 | 21.53 | 3.64 | 35.41 |
| S4 | 95 | 80.31 | 19.69 | 4.08 | 40.93 |
| S5 | 100 | 85.41 | 14.59 | 5.85 | 56.23 |

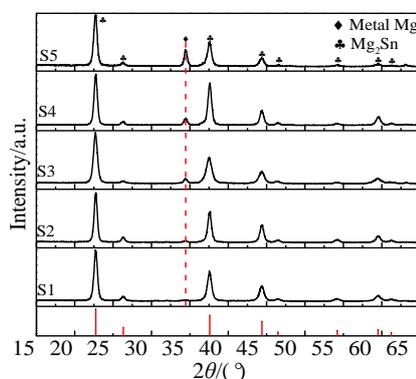


图 1 不同 Mg 含量的 Mg_2Sn 薄膜 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mg_2Sn films with different Mg contents

衍射峰，它们分别与立方 Mg_2Sn 相(JPCDS07-0274)的 (111)、(200)、(220)、(331)、(222)、(400)、(331)和(420)衍射晶面对应，而且衍射峰强度变化与理想的立方 Mg_2Sn 相所对应的衍射峰强度规律一致。样品在 2θ 为 34.398° 处出现的衍射峰对应金属 Mg 相(JPCDS35-0821)的(002)晶面，说明样品中不仅有立方 Mg_2Sn 相，还有金属 Mg 以第二相的形式存在。从金属 Mg 衍射峰的相对强度看，随着样品中 Mg 含量增加，衍射峰强度依次增大。

2.2 沉积 Mg_2Sn 薄膜表面和截面形貌

图 2 为不同 Mg 含量的 Mg_2Sn 薄膜的表面形貌。由图 2 可见，薄膜是以岛状生长方式而形成的。薄膜表面表现为团簇状，颗粒尺寸大小不一，最大约为 $5 \mu\text{m}$ ，最小颗粒在纳米级尺寸范围内。薄膜生长过程是一个复杂过程，首先是靶材上溅射出来的原子或离子在惯性或偏压电场辅助作用(直流偏压 100 V)下，入射到衬底表面，其由气相转变为吸附相，最后形成凝结相。由于表面的扩散作用，凝结后的吸附原子形成晶核，通过互相碰撞结合，晶核逐渐长大，最终发展为稳定的原子团，进而生长成薄膜。由于由气相直接转换成固相，过冷度

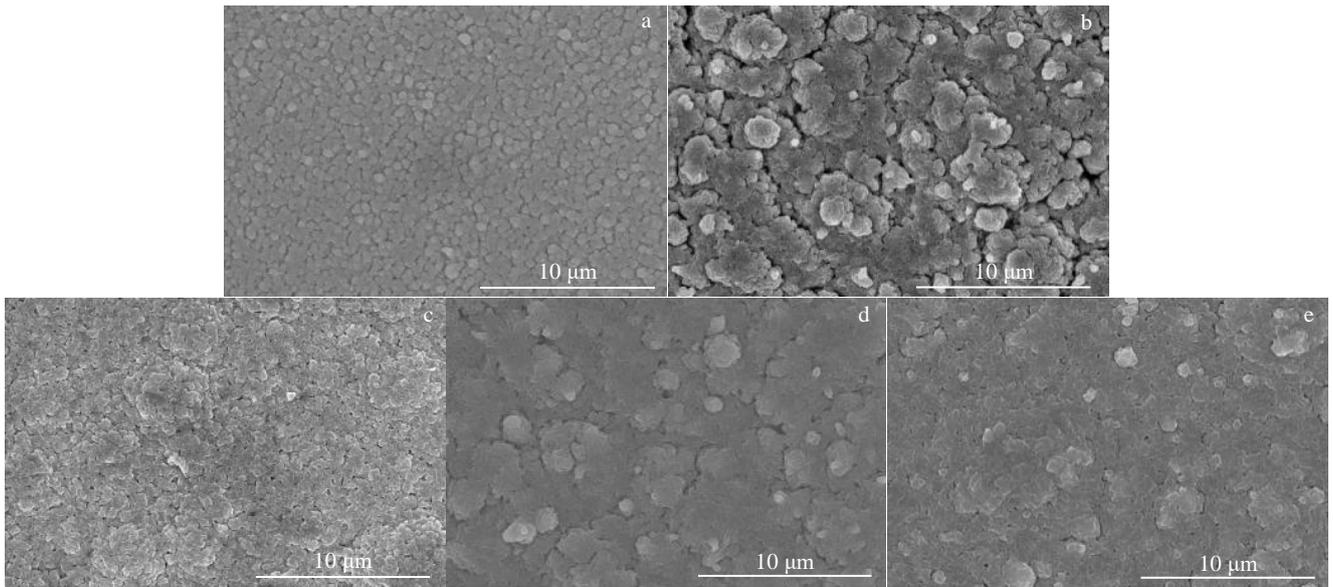


图 2 不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜表面形貌

Fig.2 Surface morphologies of Mg₂Sn film with different Mg contents: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, and (e) S5

很大，衬底表面形核密度很高，各晶核竞争生长，最终形成团簇。

图 3 为不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜的截面形貌。由图 3 可见，沉积薄膜的总厚度在 16~23 μm 之间。沉积薄膜在接近衬底区域呈现柱状生长特征，随后呈现层状生长特征。由于是顺序沉积，第 1 层是金属 Mg 层，金属 Mg 与衬底单晶 Si 之间的浸润性较差，沉积薄膜更倾向于彼此之间互相结合形成三维的岛。许多金属在非金属衬底上的生长方式均是如此。随着溅射时间的增加，到达衬底表面的原子具有一定的能量，外加离子辅助作用（直流偏压 100 V），衬底温度也不断升高。使得吸附原子获得了较高的动能，增加了跨越表面势垒的几率，表面扩散过程加剧，原子之间互相激烈碰撞键合，形成二维的核，进而形成了二维小岛，结晶化效果明显，薄膜

缺陷及内应力显著减小。此时，薄膜生长是二维扩展模式，又称层状生长模式。随着顺序沉积的进行，沉积薄膜出现化合物层与金属 Mg 层，两层的界面原子相互扩散，形成 Mg₂Sn 相，由于柯肯达尔（Kirkendall）效应，在层的界面处出现一些微小的孔隙。观察图 3 截面的放大图可以清晰地看到在层界面处存在许多孔隙。截面的层内和界面处的能谱分析表明，前者的 Mg 含量略多于后者，这表明，由于薄膜的沉积时间约为 90 min，层面处的原子在此时间内基本都扩散反应生成 Mg₂Sn 相，图 1 的 XRD 谱也表明没有剩余的金属 Sn 相存在，这也暗示，层间的扩散进行得很充分。Mg 靶溅射时间虽然由 80 s 增到 100 s，但单层厚度维持在 0.5~0.7 μm 之间，没有明显的变化规律。这可能是 Mg 靶溅射时间差别不是很大，而测量误差较大，它们之间的差别无法确定。

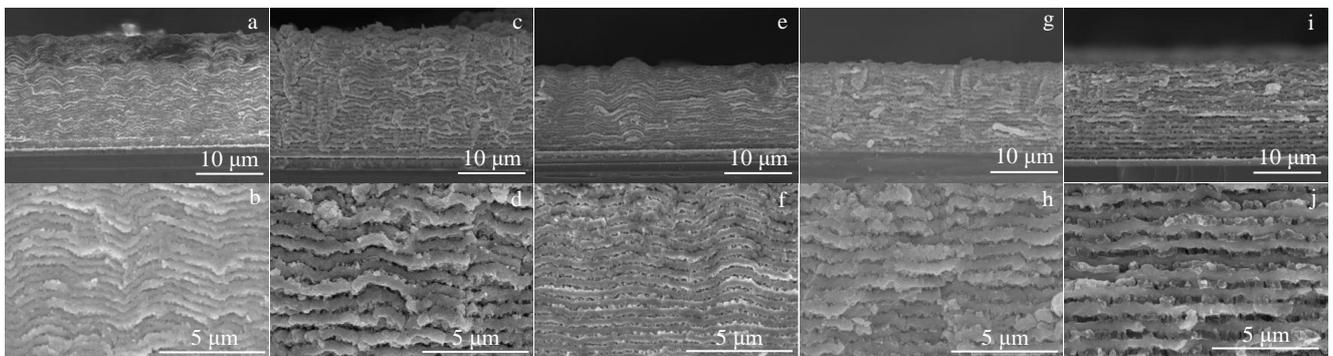


图 3 不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphologies of Mg₂Sn film with different Mg contents: (a, b) S1, (c, d) S2, (e, f) S3, (g, h) S4, and (i, j) S5

图 4 是 S2 和 S5 样品中 Mg 和 Sn 元素分布。由图 4 可见，2 个样品中 Sn 元素都均匀分布。S2 样品中元素 Mg 的分布不均匀，与表面形貌对应发现，贫 Mg 区域对应是缝隙区域，而 S5 样品表面形貌没有缝隙，其元素 Mg 的分布比较均匀。在形貌的团簇区域内，S2 与 S5 样品一样，元素 Mg 的分布比较均匀，没有富 Mg 的区域。这可能是沉积薄膜中金属 Mg 相尺寸很小，元素的分布不能显示这么小的区域。

2.3 沉积 Mg₂Sn 薄膜中纳米金属 Mg 相的分布

为了探讨金属 Mg 相在沉积薄膜中的尺寸及分布，

对沉积的 Mg₂Sn 薄膜 (S4 样品) 进行了透射电镜的观察。图 5a 中 C 区域颗粒尺寸约为 288 nm，图 5c 是该颗粒的衍射斑点，分析衍射斑点确定该颗粒是金属 Mg 相。图 5a 中 D 区域颗粒的衍射斑点如图 5d，分析该衍射斑点确定该区域为 Mg₂Sn 相。同时，还研究了图 5a 中 A 区域 (黑色部分) 和 B 区域 (黑色附近浅色部分) 元素含量，能谱测量前者的 Mg、Sn 含量分别为 86.61at% 和 13.39at%，后者的 Mg、Sn 含量分别为 87.82at% 和 12.18at%，这 2 个区域元素含量基本一致，都是 Mg₂Sn 相。从图 5b 可见，E 区域为金属 Mg 相，剩余的区域都

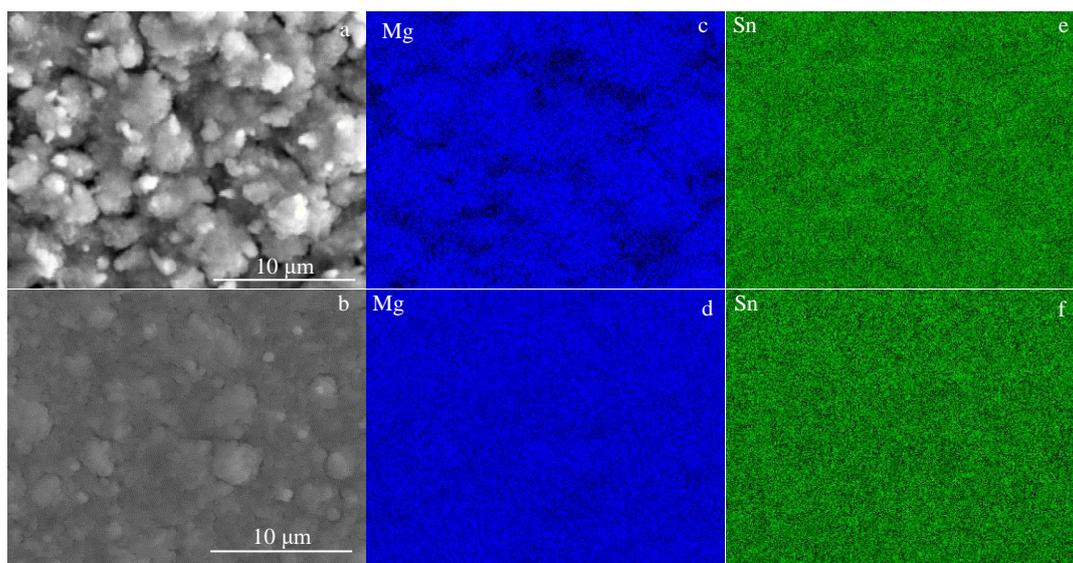


图 4 S2 和 S5 样品的 SEM 照片及 EDS 元素面扫描

Fig.4 SEM images and EDS element mapping of S2 (a, c, e) and S5 (b, d, f) samples

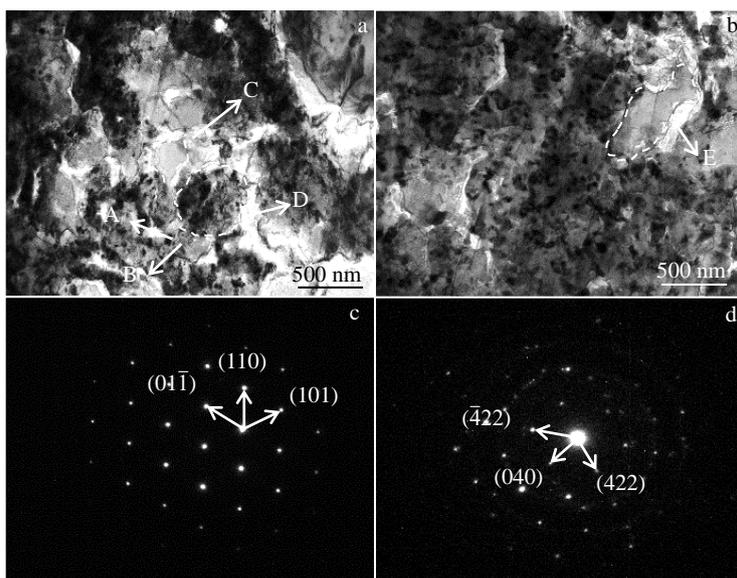


图 5 S4 样品的 TEM 照片及选区电子衍射花样

Fig.5 TEM images of S4 sample (a, b) and SAED patterns of Mg phase (c) and Mg₂Sn phase (d)

是 Mg₂Sn 相。这表明在沉积膜中 Mg₂Sn 相是主体的，金属 Mg 相是少量的。

2.4 沉积 Mg₂Sn 薄膜的霍尔效应实验

为了了解沉积薄膜中的载流子浓度和迁移率，对沉积薄膜做了室温的霍尔效应实验。表 2 为 S1、S2、S3 和 S5 样品的载流子浓度和迁移率。由表 2 可见，随着沉积薄膜中 Mg 含量增加，载流子浓度基本呈现上升趋势，而迁移率先降低后升高。反萤石立方结构的 Mg₂Sn 晶体具有较高的结构对称性，迁移率一般较大。S1 样品中纳米金属 Mg 含量较少，载流子迁移过程遇到的障碍小，迁移率较大。随着纳米 Mg 含量的增加，纳米金属 Mg 相与基体相的界面增多，迁移率显著下降，进一步增加纳米金属 Mg 含量，金属的导电性显现出来，迁移率开始逐渐增加。

2.5 沉积 Mg₂Sn 薄膜的电阻率

图 6 表示 S1~S5 样品的电阻率与测试温度之间的关系。由图 6 可见，对于每个样品而言，电阻率都是随温度的升高而增大，表现为金属导电行为；半导体电阻率 $\rho = l/ne\mu$ ，其中 n 、 e 和 μ 分别是载流子浓度、电荷电量和载流子迁移率。在低温，对半导体中载流子的迁移率 μ 起主要作用的是声学波声子散射，声子散射的迁移率 $\mu_s \propto T^{-3/2}$ ，随着温度的不断上升，半导体的载流子迁移率却越来越小，由于温度低载流子浓度 n 变化不大，此时，载流子的迁移率对电阻率起主要作用，使得电阻率不断增大。Ioannou 等人^[30]制备了掺 3%Bi 的 Mg₂Si 化合物，其电阻率随温度升高而增大，主要是由于声子的散射作用导致载流子的迁移率降低。本实验结果与该文献相同。

图 6 也显示，Mg 含量对沉积的 Mg₂Sn 薄膜的电阻率的影响很大。S1~S5 样品的电阻率随着 Mg 含量的增加，表现为先增大后减小的特性。S2 样品的电阻率远高于 S1、S3、S4 和 S5 样品的电阻率。这表明沉积薄膜的电阻率与沉积膜中金属 Mg 相的数量有关（见图 1 的 XRD 谱）。沉积薄膜中 Mg₂Sn 相和金属 Mg 相的相界

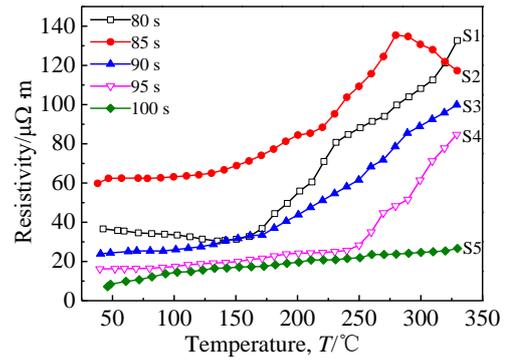


图 6 不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜电阻率与温度的关系
Fig.6 Temperature dependence of the resistivity of Mg₂Sn thin films deposited with different Mg contents

面是载流子传输的一种障碍。在 Mg 含量较低时，金属 Mg 相含量较低，相应的相界面数量较少，迁移率较大；随着 Mg 含量的增加，金属 Mg 相数量增多，相界面的散射作用增大，迁移率变小，这导致薄膜的电阻率增大。另一方面，金属 Mg 也是良导体，金属 Mg 相的增多，迁移率小幅升高，这也会造成电阻率减小。因此，沉积薄膜的电阻率是由相界面和金属相两方面决定的。进一步增加 Mg 含量，金属 Mg 相对导电的影响占主要地位，这样，沉积薄膜的电阻率又开始减小。S2 样品的金属 Mg 相衍射峰较小，金属 Mg 相含量适当，其电阻率最高。S5 样品与前面 4 个样品不同，随着温度的升高，S5 样品的电阻率变化不大。通过对比分析 XRD 图谱，S5 样品与前面 4 个样品的金属 Mg 相衍射峰强度高很多，说明薄膜中金属 Mg 相含量较高。S5 样品中金属 Mg 相含量为 56.23at%，较其他样品高出很多，因此，该沉积膜显示以金属 Mg 相导电为主导，即随温度升高电阻率变化不大。上述分析过程与霍尔效应实验测得的结果是一致的。

2.6 沉积 Mg₂Sn 薄膜的 Seebeck 系数

图 7 是 S1~S5 样品的 Seebeck 系数与温度的关系。由图 7 可见，所有样品在测试温度的范围内 Seebeck 系数均为正值，表示为 p 型半导体，即空穴导电类型，主要的载流子为空穴。对于 S1~S4 样品，Seebeck 系数随测试温度的升高而增大，这 4 个样品的 Seebeck 系数与电阻率变化相同。根据 Mott 公式对 Seebeck 系数的定义：

$$S = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{\kappa_B}{q} \cdot \kappa_B T \left(\frac{1}{n} \cdot \frac{dn(E)}{dn} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (1)$$

式中， S 为 Seebeck 系数， k_B 为玻尔兹曼常数， q 为电荷量， $n(E)$ 为能量为 E 时载流子浓度， $\mu(E)$ 为能量为 E 时载流子迁移率， E_F 为费米能量。由式(1)可知，载流子的

表 2 沉积薄膜的 Hall 系数、载流子浓度和迁移率

Table 2 Hall coefficient, concentration and mobility of carriers in deposited films

| Sample No. | Hall coefficient/ cm ³ C ⁻¹ | Bulk concentration/ cm ⁻³ | Mobility/ cm ² V ⁻¹ S ⁻¹ |
|------------|--|---|--|
| S1 | 38.85×10 ⁻² | 1.61×10 ¹⁹ | 22.4 |
| S2 | 1.86×10 ⁻³ | 3.35×10 ²¹ | 1.2 |
| S3 | 1.31×10 ⁻⁴ | 4.76×10 ²² | 2.17 |
| S5 | 1.80×10 ⁻⁴ | 3.48×10 ²² | 4.83 |

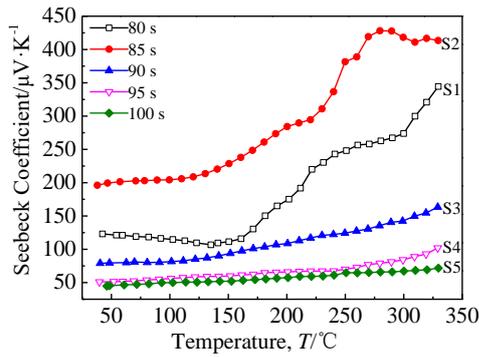


图 7 不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜 Seebeck 系数与温度的关系
Fig.7 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of Mg₂Sn thin films deposited with different Mg contents

浓度和迁移率影响 Seebeck 系数的变化。对于前 4 个样品而言，载流子的迁移率变化起主要作用。由 2.5 部分的分析可知，载流子的迁移率随温度的升高而减小，按照公式(1)可知，其 Seebeck 系数随测试温度的升高而增大。Liu 等人^[31]制备了掺 0.5%B_i 的 Mg_{2.16}Si_{0.4}Sn_{0.6} 固体，其 Seebeck 系数随温度升高而增大。Fu 等人^[24]制备了存在适量单元 Te 的 Ga₂SnTe₃ 化合物，由于其相界增加，导致载流子和声子散射增加，根据 $S = \gamma \cdot \ln n$ (S 为 Seebeck 系数， γ 为散射因子， n 为载流子浓度)，散射因子起主导作用，导致随温度升高，Seebeck 系数增大。本实验结果与上述文献^[31,24]是一致的。对于 S5 样品，其 Seebeck 系数最小，这是由于 S5 样品中金属 Mg 相达到 56.25at%，Mg₂Sn 相含量相对较少，薄膜以金属特性为主，其电阻率最小，其 Seebeck 系数较其他样品低了 1 个数量级，与金属样品相当。

图 7 也显示，样品的 Seebeck 系数随着 Mg 含量的增加，表现为先增大后减小的变化趋势。这是 Mg₂Sn 相和纳米金属 Mg 相存在的相界面造成的。理论分析显示，在相界面处会形成较大的势垒，能量较低的载流子会被过滤掉，高能级的载流子留下来，这提高了费米能级附近的态密度，导致 Seebeck 系数增大。S1~S5 样品中金属 Mg 相为纳米晶，随沉积膜中 Mg 含量的不断上升，纳米尺寸的金属 Mg 相含量越来越多，从 S1 样品到 S2 样品，Seebeck 系数随金属 Mg 相的增多呈现增大。进一步增加金属 Mg 相含量，沉积薄膜的金属特性变得明显，这导致 Seebeck 系数减小。S2 样品由于具有适当的金属 Mg 相，因此，其 Seebeck 系数最大。这与作者^[32]前期研究富 Mg 的 Mg₂(Sn, Si, Bi)膜的结果是一致的。Mahsasadat 等人^[33]通过磁控溅射沉积 Mg-Sn 薄膜。结果发现，富 Mg 时，随 Mg 含量增加，电导率逐渐增大而 Seebeck 系数逐渐减小；在 Mg 和 Sn 为理想比率时，电导率最小(电

阻率最大)而 Seebeck 系数最大；本实验结果与该文献富 Mg 时有所不同，本实验结果显示，随 Mg 含量增加，电阻率和 Seebeck 系数均表现为先增大后减小的趋势，在一定富 Mg 量时电阻率和 Seebeck 系数均为最大，出现峰值 (S2 样品)。

2.7 沉积 Mg₂Sn 薄膜的功率因子

图 8 为 S1~S5 样品的功率因子 (PF) 与测试温度的关系。功率因子是决定材料热电性能的重要热电参数之一。根据功率因子的计算公式 $PF = S^2 / \rho = S^2 \sigma$ ，其中 S 为 Seebeck 参数， ρ 为电阻率， σ 为电导率。Seebeck 系数 S 和电阻率 ρ 共同影响功率因子，提高功率因子会改善热电优值。由图 8 可见，S1~S5 样品的功率因子基本上随测试温度的升高而增大。S2 样品与其他样品相比，功率因子最高，这是由于其 Seebeck 系数较其他样品高出 1 个数量级，尽管电阻率也较大，但最终使功率因子最大。结果表明，沉积 Mg₂Sn 薄膜中含有少量纳米金属 Mg 相时，且尺寸适当，可获得最大的功率因子，这对提高 Mg₂Sn 薄膜的热电性能起到了重要作用。

3 讨论

对于 Mg₂Sn 材料目前研究较少，Mg₂Sn 薄膜研究更少，为了比较文献结果和本实验的数据，把文献^[33]中 [Mg]/[Sn] 与 S2 样品相近的数据提取绘制了图 9。图 9a、9b 和 9c 分别为 S2、文献^[33]的 [Mg]/[Sn] 为 3.76 和 3.00 样品的电阻率、Seebeck 系数和功率因子与测试温度的关系曲线。由图 9a 可见，3 个样品的电阻率均随温度升高而增大，但在相同温度下，S2 样品的电阻率最大。这 3 个样品均是采用磁控溅射制备的 Mg₂Sn 沉积膜，文献^[33]中 2 个样品的总厚度约为 1 μm，且未出现层状结构；而 S2 样品为层状结构，单层厚度为 0.5~0.7 μm。S2 样品存在层状结构，由于层界面具有束缚载流子运动的效应，导致电阻率变大。由图 9b 可见，3 个样品的 Seebeck 系数

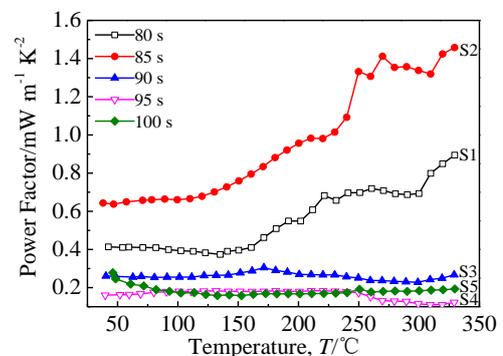


图 8 不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜功率因子与温度的关系
Fig.8 Temperature dependence of the power factor of Mg₂Sn thin films deposited with different Mg contents

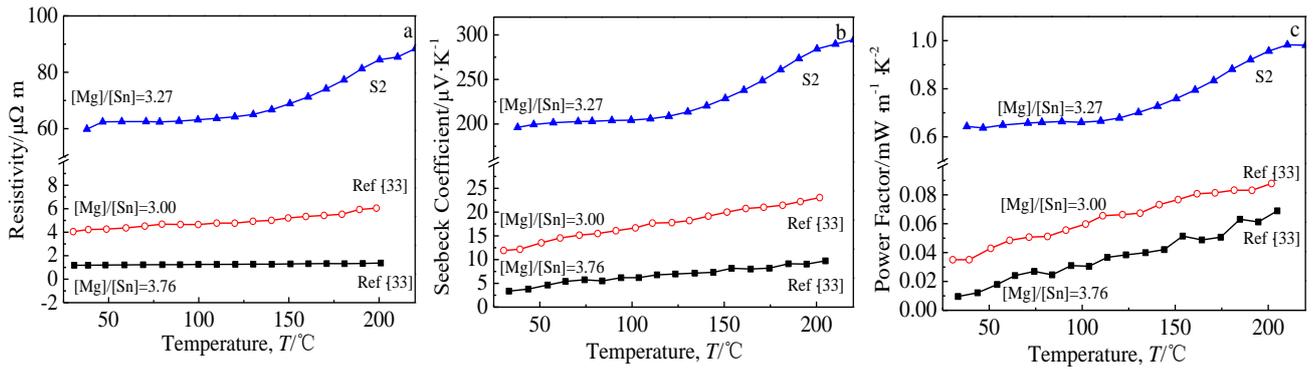


图 9 S2、文献[33]样品的电阻率、Seebeck 系数、功率因子与温度的关系

Fig.9 Thermoelectric performance of S2, samples from reference [33]: (a) temperature dependence of the resistivity, (b) temperature dependence of the Seebeck coefficient, and (c) temperature dependence of the power factor

也均随温度升高而增大,与电阻率类似,在相同温度下,S2样品的 Seebeck 系数最大,这主要是由于 S2 样品层界面的约束效应会使材料费米能级附近态密度增加,从而使 Seebeck 系数增大。由图 9c 可见,3 个样品的功率因子也均随温度升高而增大,在相同温度下,尽管 S2 样品的电阻率较大,但由于 Seebeck 系数增加比文献[33]增加 1 个数量级,综合导致功率因子最大。上面的分析表明,本实验制备的层状结构的 Mg₂Sn 薄膜可显著提高 Seebeck 系数,尽管电阻率增加 1 个数量级,但最终使薄膜的功率因子显著提高。

4 结论

1) 采用磁控溅射顺序沉积技术,使用 Mg 靶和 Mg-Sn 合金靶,通过改变在 Mg 靶附近的溅射时间,可以制备不同 Mg 含量的 Mg₂Sn 薄膜。

2) 沉积薄膜由纳米尺寸的 Mg₂Sn 相和少量的纳米金属 Mg 相组成。

3) 随着 Mg 含量的增加,电阻率和 Seebeck 系数均表现为先升高后降低,这归因于少量纳米金属 Mg 相与基体相之间存在相界面。Mg 含量为 76.57at% 的样品(S2 样品),在整个测试温度范围内,其电阻率和 Seebeck 系数均最高。含有适量纳米金属 Mg 相的 Mg₂Sn 沉积膜,因其 Seebeck 系数较高,电阻率适当,可获得较高的功率因子。层状结构的 Mg₂Sn 薄膜可显著提高 Seebeck 系数,尽管电阻率也增加,但最终使薄膜的功率因子显著提高。

参考文献 References

[1] Bell L E. *Science*[J], 2008, 321(5895): 1457
 [2] Disalvo F J. *Science*[J], 1999, 285(285): 703
 [3] Rowe D M. *Iee Reviews*[J], 1978, 125(11): 1113

[4] Vining C B. *Nat Mater*[J], 2009, 8(2): 83
 [5] Zhao Jie(赵杰), Xin Caini(辛彩妮), Han Yemao(韩叶茂) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2015, 29: 115
 [6] Dingle R, Störmer H L, Gossard A C *et al. Applied Physics Letters*[J], 1978, 33(7): 665
 [7] People R, Bean J C, Lang D V *et al. Applied Physics Letters*[J], 1984, 45(11): 1231
 [8] Heremans Joseph P, Bartłomiej Wiendlocha, Audrey M. *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(2): 5510
 [9] Jaworski Christopher M, Kulbachinskii Vladimir, Heremans Joseph P. *Physical Review B*[J], 2009, 80(23): 233 201
 [10] Heremans Joseph P, Jovovic Vladimi, Toberer Eric S *et al. Science*[J], 2008, 321(5888): 554
 [11] Meisner G P, Morelli D T, Hu S *et al. Physical Review Letters*[J], 1998, 80(16): 3551
 [12] Zhou Zhenhua, Uher Ctirad, Jewell April *et al. Physical Review B*[J], 2005, 71(23): 235 209
 [13] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y *et al. Adv Mater*[J], 2007, 19(8): 1043
 [14] Lan Y C, Minnich A J, Chen G *et al. Adv Funct Mater*[J], 2010, 20(3): 357
 [15] Sun J, Singh D J. *Phys Rev Appl*[J], 2016, 5(2): 024 006
 [16] Zhang Q, He J, Zhao X B *et al. J Phys D: Appl Phys*[J], 2008, 41(18): 185 103
 [17] Liu W, Tan X, Yin K *et al. Phys Rev Lett*[J], 2012, 108(16): 166 601
 [18] Tang X, Zhang Y, Zheng Y *et al. Appl Therm Eng*[J], 2017, 111: 1396
 [19] Liu W, Kim H S, Chen S *et al. Proc Natl Acad Sci*[J], 2015, 112(11): 3269

- [20] Tada S, Isoda Y, Udono H *et al.* *J Electron Mater*[J], 2013, 43(6): 1580
- [21] Zhang Qiang, Cheng Long, Liu Wei *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(43): 23 576
- [22] Liu Xiaohua, Xi Lili, Qiu Wujie *et al.* *Advanced Electronic Materials*[J], 2016, 2(2): 1 500 284
- [23] Du Zhengliang, Cui Jiaolin, Zhu Tiejun *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(11): 2623
- [24] Fu Hong, Ying Pengzhan, Cui Jiaolin *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(5): 767
- [25] Zhang Qian, Zhao Xinbing, Yin Hao *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*[J] 2009, 38S(1): 438
- [26] Huang Haihua, Fan Xiaofeng. *Research and Application of Materials Science*[J], 2020, 2(2): 1
- [27] Zhang Shuofeng, Xu Ben, Lin Yuanhua *et al.* *Royal Society of Chemistry*[J], 2019, 9(23): 12 886
- [28] Guo Xinge, Zhu Wanting, Xing Lin *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2019, 49: 2689
- [29] Zhang Jiawei, Song Lirong, Georg K H Madsen *et al.* *Nature Communications*[J], 2016, 7: 10 892
- [30] Ioannou M, Polymeris G S, Hatzikraniotis E *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 75(8): 984
- [31] Liu Wei, Zhang Qiang, Yin Kang *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 203: 333
- [32] Song Guihong, Li Guipeng, Li Xiuyu *et al.* *Thin Solid Films*[J], 2020, 713: 138 322
- [33] Mahsasadat Safavi, Nicolas Martin, Vincent Linseis *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 797: 1078

Phase Composition and Thermoelectric Properties of the Layered Mg₂Sn Thin Films Rich Mg

Liu Ying, Song Guihong, Li Guipeng, Chen Yu, Hu Fang

(School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: The Mg₂Sn thermoelectric films with a tiny metal Mg phase were prepared using a Mg-Sn alloy and a high pure metal Mg target by magnetron sputtering alternately. The phase composition, surface and cross-sectional morphology, element content and distribution of the deposited films were studied by X-ray diffraction (XRD) pattern, scanning electron microscope (SEM), and energy diffraction spectrometer (EDS). The resistivity and Seebeck coefficients of the deposited films were measured by the Seebeck coefficient/resistance analysis system LSR-3. And the power factor of the Mg₂Sn film with different Mg contents was studied. The XRD shows that the deposited film is composed of nano-sized Mg₂Sn phase with cubic anti-fluorite structure and a small number of nano-sized metal Mg phase. The content of nano-sized metallic Mg phase increases with increasing Mg target sputtering time, and the resistivity and Seebeck coefficient increase first and then decrease, which is due to the phase interface between the nano-sized metallic Mg phases and substrate phases. The nano-sized metal Mg phase with proper quantity exists in the Mg₂Sn film, which is beneficial to improve the Seebeck coefficient. The deposited Mg₂Sn films containing proper quantity of nano-sized metallic Mg phase possess a higher power factor due to their high Seebeck coefficient and appropriate resistivity. The layered Mg₂Sn film can significantly increase the Seebeck coefficient and the power factor of the film is significantly improved even if the resistivity increases.

Key words: thermoelectric material; Mg₂Sn film; Seebeck coefficient; layered structure; resistivity

Corresponding author: Song Guihong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, E-mail: songgh@sut.edu.cn