论文

磁控溅射沉积 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ 热电薄膜

张远志, 李晶晶, 陈青兰, 姜世云*, 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, 姜世云, E-mail: lousy@henu.edu.cn; 周少敏, E-mail: smzhou@henu.edu.cn

收稿日期: 2021-08-16; 接受日期: 2021-11-16; 网络出版日期: 2022-02-17

国家自然科学基金(编号: 21371049, 51372070)、河南省自然科学基金(编号: 162300410040)、河南省教育厅重点项目(编号: 14b430010)、河南省基础与前沿技术研究计划(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 具有高热电优值的热电材料是热电器件应用的必要条件, 因此高热电优值材料的合成研究对于未来解决能源问题具有举足轻重的作用. GeTe 基合金材料被认为是在中温区(300–800 K)范围内具有先进性能的热电材料. 对于其块体材料, 科研工作者已经通过掺杂的方法, 包括元素替代或间隙插入对其进行了比较深入而系统的研究. 在此基础上, 我们则采用先进的磁控溅射技术制备了不同浓度的替代元素掺杂 Mg/GeTe 热电薄膜, 并对其热电性能进行了全面分析. 结果发现, GeTe 晶格中掺杂的 Mg 原子可使体系中的载流子有效质量变大, 而使其Seebeck效应增强, 因而导致功率因子提高, 例如 $\text{Mg}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{Te}$ 在710 K下可达 $53.4 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$. 另外, 对于其热输运机理, 我们认为, 由于 Mg 的替代掺杂在 GeTe 薄膜中引入了无序相, 进而增加了声子散射, 导致热导率明显降低, 最后系统优化使 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 的热导率达到 $3.10 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 的极低值. 研究发现, $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ 是一种杰出的p型半导体热电材料, 其最大热电优值为1.02. 该结果对于基础研究及开发新型无毒、高性能热电材料均具有一定的参考价值.

关键词 磁控溅射, 热电薄膜, 半导体发电**PACS:** 81.15.Cd, 73.50.Lw, 61.72.Ww

1 引言

众所周知, 半导体热电器件的转换效率由热电优值 $ZT = \frac{\alpha^2}{\kappa\rho}T$ 决定, 其中, α , ρ , κ 和 T 分别代表材料的Seebeck系数、电阻率、热导率和绝对温度. 从该表达式可直观地看出, 提高材料的 ZT 值可通过提升材料的

Seebeck系数, 同时降低其电阻率或者热导率来实现. 但从材料的物理性质来说, 这3个参数是相互耦合的, 即很难实现单独调控某一参数而不影响其他参数, 这阻碍了材料热电性能的提升. 近些年, 科研工作者提出“电子晶体-声子玻璃”的概念和一系列优化热电性能的方法, 其中常见的是协同调控材料的电学和热学输运性能. 目前, 热电材料的 ZT 值可以从两个方面来

引用格式: 张远志, 李晶晶, 陈青兰, 等. 磁控溅射沉积 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ 热电薄膜. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 267311
Zhang Y Z, Li J J, Chen Q L, et al. Magnetron sputtering deposition of $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ thermoelectric thin films (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 267311, doi: 10.1360/SSPMA-2021-0232

提高: (1) 电输运性能的优化; (2) 热输运性能的优化. 其中在优化材料电学性能过程中, 最常使用的手段是提升材料的电学输运系数和调节费米能级. 例如, 增加能带简并度 $N_V^{[1,2]}$ 、增加载流子有效质量 $m^*[3]$ (即增大其Seebeck系数)和提升材料的迁移率 $[4,5]$ (即减小其电阻率)等. 对于热输运性能的优化, 常见的减小热导率的方法包括引入位错 $[6]$ 、引入液体声子 $[7,8]$ 、加强晶格非谐性 $[9,10]$ 和对材料进行纳米结构化 $[11,12]$ 等.

自1960年以来, GeTe已被证明是一种重要的热电材料, 同时它具有优异的化学稳定结构及良好的电学、光学和热学性能. GeTe的第一性原理研究证明 $[13]$, 在300–800 K的温度区间和在 10^{20} – 10^{22} cm^{-3} 的载流子浓度下, n型半导体的热电性能明显优于p型. 该理论计算结果表明, 载流子浓度为 2.5×10^{21} cm^{-3} 的n型GeTe在温度为800 K时可以获得最大的ZT值为5.05, 然而载流子浓度为 7.0×10^{20} cm^{-3} 的p型材料在800 K时只能获得最大的ZT值为3.32. 事实上, 迄今为止, 科学家对该材料的实验研究仍没有获得如此高的ZT值, 这正是实验科学工作者努力的方向. 最近, 通过空位工程得到了 $\text{Ge}_{0.8}\text{Pb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{Te}$ 在637 K时的ZT峰值为1.92, 而在300–773 K内的平均ZT值为1.34 $[14]$. 对于单一元素掺杂, 通过Cr元素掺杂实现锗空位操纵, 从而得到具有锗沉淀的高性能GeTe热电材料 $[15]$. 与此类似的空位工程有通过原位微畴和Ge空位控制增强GeTe的热电性能 $[16]$, 也有通过空位工程提高伪层状 $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_n$ 的热电性能 $[17]$. 目前已有使用In和Se共掺杂GeTe化合物来提高其热电性能 $[18]$. 另外, 研究发现, Sb和Bi的共掺杂能降低GeTe热导率, 同时实现能带的收敛会聚与纳米结构的互补效应以提高其热电性能 $[19]$. 有报道使用 $(\text{Mg}, \text{Bi})^{[20]}$, $(\text{Sc}, \text{Bi})^{[21]}$, $(\text{Bi}, \text{Mn})^{[22]}$, $(\text{Mg}, \text{Ca})^{[23]}$, $(\text{Bi}, \text{Zn})^{[24]}$, $(\text{Sb}, \text{Se})^{[6]}$ 共掺杂GeTe基以实现超低晶格热导率和超高热电优值. 为了提高GeTe的热电性能, 即获得较高的ZT值, 对其开展的研究工作可以总结为其合金化工程、声子工程、能带工程以及熵工程.

据报道, $\text{Ge}_{0.9}\text{Mg}_{0.04}\text{Bi}_{0.06}\text{Te}$ 由于 (Mg, Bi) 共掺杂引入了大的质量和应力场波动, 在600 K下获得了约 $0.3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 的极低晶格热导率 $[20]$. 此外, (Mg, Bi) 共掺杂可以达到最佳载流子浓度, 并减少价带顶部的能量偏移, 从而达到较高的有效质量. 通过这些综合效应, $\text{Ge}_{0.9}\text{Mg}_{0.04}\text{Bi}_{0.06}\text{Te}$ 在700 K下获得了极高的ZT值(2.5). 在Mg和Ca的双掺杂中观察到Mg导致能带更大程度的收

敛, 从而获得较高的Seebeck系数 $[23]$. 从以上报道可知, Mg掺杂对GeTe的能带结构和热输运性能均有一定的影响, 这为研究Mg掺杂GeTe的工作提供了很好的思路.

近几十年来, 对块体材料的研究取得了一系列成果, 特别是对块体GeTe的研究硕果累累. 随着科技进步, 对材料低维化的要求日益强烈. 研究表明, 薄膜等低维材料不仅可以有效提高材料的热电性能, 而且薄膜热电材料有助于满足器件小型化的发展. 近期, 在一系列对块体GeTe材料研究的基础上, 科学工作者对GeTe的薄膜化开展了研究, 并取得了一些成果. 比如, 非晶与结晶GeTe薄膜热导率的探究 $[25]$ 、氮掺杂对GeTe薄膜热导率的影响 $[26]$ 、GeTe薄膜在结晶过程中的热机械行为 $[27]$ 、非晶和结晶GeTe纳米薄膜中的热传输 $[28]$ 、非晶GeTe纳米超薄薄膜中Ge原子的局部有序性 $[29]$. 基于上述工作, 我们开展了对Mg掺杂GeTe薄膜热电性能的研究. 众所周知, 磁控溅射技术具有加工简单、可重复性好、沉积速率高、薄膜与衬底之间的附着力强、均匀性良好等诸多优点, 故本研究通过磁控溅射沉积技术在石英衬底上制备 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ 热电薄膜, 得到了结构单一、稳定的半导体材料, 进而系统研究了样品的电阻率、Seebeck系数、功率因数及热导率, 从而优化ZT值.

2 实验

分别用厚度5 mm、直径75 mm的 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)圆盘作为溅射靶材, 通过直流磁控溅射系统, 采用物理气相沉积技术制备掺杂Mg的GeTe薄膜. 所得 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)薄膜沉积在两种不同的热电绝缘石英衬底上: 一种是直径约为12.7 mm、厚度约为2 mm的圆盘衬底, 用于测量热输运参数; 另一种是2 mm×2 mm×6 mm的长方体衬底, 用于电输运测量. 在沉积之前, 首先将真空室抽至压强为 1.3×10^{-4} Pa, 并在以Ar作为溅射气体的操作期间, 压强保持在0.4 Pa. 此外, 所选绝缘石英衬底需固定在配备有加热元件的支架中, 该元件在溅射过程中保持573 K的温度, 溅射时间为90 min, 溅射功率为100 W, 对应的放电功率密度为 8 W/cm^2 . 溅射后, 将薄膜样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)储存在充满Ar气体的干燥箱中保存以防止氧化.

用X-射线衍射(XRD)仪进行Mg-GeTe薄膜的物相

鉴定, X-射线光电子能谱(XPS)仪进行溅射薄膜 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 的表面分析. X-射线光电子能谱数据在球形电容器能量分析仪中获得, 并设置为 0.5 eV 的能量分辨率和 0.1 eV 的步长, 其能谱相对于 284.6 eV 的 C 1s 峰进行了校准. 使用扫描电子显微镜(SEM)研究薄膜的表面形貌, 两种热电测试仪器 ZEM-3 M8 (日本, ULVAC-RIKO) 和 DLF-1/EM1200 (美国, TA) 分别用于测量薄膜的 Seebeck 系数、电阻率及热扩散系数. 根据公式 $\kappa = \lambda\beta C_p$ 计算出样品的热导率, 其中 λ 为热扩散系数, β 为样品的密度(阿基米德排水法), C_p 为样品的等压比热容(DSC250 (美国, TA)).

3 讨论与结论

为了进行物相鉴定和确定样品的晶格参数, 我们测试了样品的粉末X-射线衍射(XRD)能谱. 如图1所示, 每个样品均具有明显的衍射峰, 分别位于 26.02° , 29.93° , 42.55° , 43.80° 和 53.09° 处, 对应于 R3m 空间群的 (021), (202), (024), (220) 和 (042) 晶面, 其中 (202) 晶面衍射峰的强度最大, 即所有主要的衍射峰均与标准卡片(PDF # 47-1079)的峰一致. 这表明 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 系列样品的晶体结构属于 R3m 空间群. 由于 GeTe 基材料会产生特有的 Ge 空位, Ge 相析出物的出现是 GeTe 体系中常见的现象, 如图1所示. 在图1中没有观察到明显的杂质峰, 且5个样品的主峰都

图1 (网络版彩图)室温下样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 的X-射线衍射能谱

Figure 1 (Color online) X-ray diffraction of $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ samples ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) at room temperature.

显示出高衍射强度, 表明所得薄膜结晶度良好. 随着 Mg 掺杂量的增加, $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 系列样品的主峰有规律地向高角度移动, 这可归因于 Mg 元素有相对较小的离子半径. 根据文献[30], 纯 GeTe 和掺杂的 GeTe 的 X-射线精细结构吸收分析表明, 掺杂外来原子在保留了菱面体结构的同时, 样品材料的无序度会随着掺杂剂的增加而增加, 这与我们的研究结果非常吻合, 具体表现为衍射强度随着掺杂剂的增加而减弱. 同时, 该研究结果为样品热输运和电输运的分析提供了结构方面的可靠依据.

图2为 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 样品的 X-射线光电子能谱(XPS), 其中所有的结合能均通过 C 1s 的参考值(284.6 eV)校正(如图2(a)所示). 众所周知, 结合能的微小差异就是元素的化学位移, 取决于元素在样品中所处的化学环境, 结合能的升高说明该元素失去电子. 图2(b)表示 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 样品中 Mg 2P 对应高分辨 X-射线光电子能谱, 可以发现, 在纯 GeTe 中检测不到 Mg 2P 峰. 随着掺杂量的增加, Mg 2P 峰逐渐变强, 对应的结合能为 50.6 eV , 与已报道的文献[31]相符合, 说明我们的实验已经完成对 GeTe 有效的 Mg 掺杂. 由图2(c)可见, Ge 3d 的相对强度随着 Mg 元素的增多而逐渐降低, 同时其相对应的结合能也发生变化, 范围在 $29.2\text{--}29.6 \text{ eV}$. 即在纯 GeTe 中其结合能为 29.2 eV 而最大 Mg 掺杂时为 29.6 eV , 说明 Mg 元素的掺杂影响了 Ge 3d 的价态电子, 这与已报道掺杂的 GeTe 的研究结论相同[32]. 图2(d)显示 Te 4d 在样品中所对应的高分辨 X-射线光电子能谱, 可以发现, 随着 Mg 掺杂量的增加, Te 4d 对应的相对强度轻微降低. 但是其对应的结合能从纯 GeTe 中的 39.7 eV 缓慢升高到 39.9 eV ($\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$), 说明随着 Mg 的增加, Te 失去更多的电子. 这表明 Mg 的掺杂量会影响 Ge/Te 的化学状态和结合方式, 这样会引入无序态进而降低样品的热导率. 这为我们讨论样品的热导率提供了依据.

我们使用扫描电子显微镜测试了样品的形貌. 其中, 图3(a)–(d)为掺杂后 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ 样品的 SEM 图, 可以发现, 掺杂前后所制备的样品均匀, 且由具有微尺度的颗粒组成. 经对比发现, 掺杂后其形貌无明显变化, 表明 Mg 掺杂对 GeTe 的形貌结构影响不大, 颗粒尺度范围为 $100\text{--}1000 \text{ nm}$. 图3(a)和(b)显示样品具有相近的表面特征, 但是图3(c)和(d)的形貌显示有可见的空隙, 说

图 2 (网络版彩图) $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 样品的 X-射线光电子能谱. (a) C 1s; (b) Mg 2p; (c) Ge 3d; (d) Te 4d

明掺杂导致缺陷增加.

测量了样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 在 300–800 K 温度范围内的热电特性. 图 4(a) 为 5 个样品的变温 Seebeck 系数图. 图 4(a) 表明, Seebeck 系数与 Mg 的掺杂量和温度均有正相关性, 另外 Seebeck 系数在整个温度范围内均为正值, 表明这些掺杂样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 具有 p 型半导体行为. 以室温为例, Seebeck 系数在室温下从纯 GeTe 中的 $73 \mu\text{V/K}$ 增加到 $\text{Mg}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{Te}$ 样品的 $105 \mu\text{V/K}$, 并进一步增加到 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 的 $120 \mu\text{V/K}$. 当温度增加到 700 K 后, Seebeck 系数曲线略为平缓, 可能归因于其本征激发. 良好热电材料(简并、高掺杂半导体)的 Seebeck 系数通常在数百 $\mu\text{V/K}$ 范围内, 其数值可由 Mott 方程分析计算:

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

其中, k_B 为玻尔兹曼常数, e 为电子电荷, h 为普朗克常数, m^* 为载流子的有效质量, n 为载流子浓度. 在给定温度下, Seebeck 系数与载流子浓度成反比, 与有效质量成正比. 文献[20]证明 Mg 掺杂能够减小价带顶部的能量偏移, 优化能带结构, 达到能带收敛和增强 m^* 的效果, 从而增大了样品的赛贝克系数. 对图 4(a) 的数据分析可得, 我们的 Mg 掺杂工作达到了同样的效果.

图 4(b) 表示样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 的电阻率 ρ 随温度的变化情况. 其中所有样品的 ρ 值随温度升高而升高, 表现了简并半导体的典型特征. 例如在 300 K 时, $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 的 $\rho=0.955 \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$, 约为纯 GeTe 的 125%, 并且样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) 的电阻率随 x 的增大而增大. 因为 Mg 和 Ge 原子的最外层电子都是 +2, 所以可能与晶格内部形成额外 Ge 空位, ρ 的升高可能是由于 GeTe 中 Ge^{2+} 位点处 Mg^{2+} 的施主掺杂性质以及对本征 Ge 空位的有效抑制. 电阻率公式为

图 3 石英基板上的热电薄膜 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.02$ (a), 0.04 (b), 0.05 (c), 0.1 (d))的SEM图像

Figure 3 SEM images of thermoelectric film $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0.02$ (a), 0.04 (b), 0.05 (c), 0.1 (d)) on quartz substrate.

$$\rho = 1 / ne\mu, \quad (2)$$

其中, n , e 和 μ 分别为载流子浓度、电荷量和迁移率, 载流子浓度 n 和迁移率 μ 与电阻率成反比. 由图4(b)可知, 样品的电阻率随温度的变化趋势都相同, 即电阻率随温度的升高逐渐增大. 温度较低时, 电阻率增大是由温度升高散射作用增强造成的. 受温度升高的影响, 晶格振动加剧, 增强了对载流子运输的散射作用, 造成载流子在运输过程的迁移率降低, 使电阻率升高. 当温度升高到一定程度, 材料发生本征激发, 载流子浓度增加, 电阻率变化趋于平缓. 另外, 随Mg元素含量的增加, 电阻率整体上升.

$\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)的总热导率 k_{tot} 和晶格热导率 k_{lat} 的温度依赖性如图4(c), (d)所示. 在300–800 K的测量温度范围内, 所有样品的 k_{tot} 随温度升高而降低. 实验表明, GeTe的 k_{tot} 在300 K时为13.04 W/mK, 在700 K时降至5.27 W/mK. GeTe中Mg的掺杂迅速降低了 k_{tot} , 尤其是对 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 的热导率, 在300 K时 k_{tot} 值从纯GeTe的13.04降至4.22 W/mK, 减少量高达约68%. 其相关机理是, 因为GeTe晶格中掺杂Mg元素, 不仅影响电荷载流子(电子和空穴)的传输, 而

且还激发声子的点缺陷散射. 总之, Mg原子的掺杂会引入应力场波动和质量波动, 从而增强了对高频(短波长)声子的点缺陷散射, 进而降低了Mg/GeTe薄膜样品晶格的热导率^[23].

载流子热导率可利用Wiedemann-Franz定律计算, 即 $k_e = LT/\rho$, 其中 L 为洛伦兹数, 是在单抛物线带模型中估计的(与更严格的单非抛物线带和多带模型计算相比, L 值的偏差小于10%). $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)样品的晶格对热导率 k_{lat} 的贡献是通过从 k_{tot} 中减去载流子热导率计算的, 如图4(d)所示, k_{lat} 的值被展示. 晶格热导率显示出近似 $1/T$ 的温度依赖性, 可以归因于Umklapp散射, 所有样品的 k_{lat} 值随温度升高而减小. 同时研究发现, Mg的掺杂会显著降低样品的晶格热导率 k_{lat} , 例如纯GeTe在300 K时具有12.08 W/mK的 k_{lat} 值, 而 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 显著降低至3.45 W/mK. 在Mg代替GeTe中的Ge后, 样品会产生质量波动与应力场波动, 引起原子级点缺陷. 这些点缺陷及在样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ 中存在的Ge纳米级析出相会共同产生对声子的多尺度散射, 从而明显降低晶格热导率. 同时分析认为, 掺杂样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)薄膜具有自然

图 4 (网络版彩图)样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)的热电参数与温度的相关性。(a) 塞贝克系数 α 与温度的相关性;(b) 电阻率 ρ 与温度的相关性;(c) 总热导率 K_{tot} 与温度的相关性;(d) 晶格热导率 K_{lat} 与温度的相关性

Figure 4 (Color online) Correlation between thermoelectric parameters of $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$) and temperature. (a) Seebeck coefficient α correlation with temperature; (b) resistivity ρ correlation with temperature; (c) total thermal conductivity K_{tot} correlation with temperature; (d) lattice thermal conductivity K_{lat} correlation with temperature.

的超晶格状结构, 在其晶格中形成了无序的锗(Ge)层, 与晶体结构有关的非谐性强烈影响声子的传播并降低晶格热导率。由于无序Ge原子的随机运动增加, 还观察到在640 K (相变温度)之后比热随温度升高而异常降低(见附件图S1), 正是因为该样品的层状无序化, 提供了一种改善热电性能的有效方法。

图5(a)展示了 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)的功率因子(PF)与温度的依赖性。通过掺杂Mg提升了样品载流子的有效质量同时会收敛能带, 最后使样品Mg/GeTe薄膜中的Seebeck系数增大的同时增强了PF值。常温下功率因子PF从纯GeTe中的 $7.02 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 增加到 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 中的 $15.28 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 的PF大约为纯GeTe的210%。随着温度升高, 样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)的PF值继续上升, 并最终在700 K附近达到峰值, 实现了 $\text{Mg}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{Te}$ 的最大值为 $\text{PF}=53.44 \mu\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 。

相关工作进一步研究了掺杂Mg/GeTe薄膜的ZT值的温度依赖性, 如图5(b)所示。对于所有Mg掺杂的样品, 在中低温区, ZT值普遍随着温度的升高而升高。同时在相同的温度下, 样品的ZT值随着掺杂量的增大而变大, 且 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$ 在中低温区ZT值升高最为显著。这可归因于Mg掺杂后引起无序型缺陷导致载流子U-散射, 使热导率降低以及载流子有效质量增大引起的Seebeck系数增大, 最后 $\text{Mg}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{Te}$ 在800 K附近的ZT值达到1.02。研究认为, Mg的添加调整了能带结构, 影响了载流子浓度和载流子有效质量, 增大了Seebeck系数及降低了热导率, 从而改善了掺杂Mg/GeTe薄膜的热电性能。同时, 对本研究获得的平均ZT值与文献[6,15,16,18]的数值进行对比, 发现本研究与部分传统固相合成方法制备的GeTe基材料的报告值相当。虽然相比于含有毒物质Pb的GeTe基合金其ZT值偏小^[14], 但是该工作仍为优化GeTe基化合物的热电性能开辟了

图 5 (网络版彩图)样品 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)的功率因子PF (a)和ZT值(b)的温度相关性, 及本研究工作中 $\text{ZT}_{\text{average}}$ 与相关文献 $\text{ZT}_{\text{average}}$ 的对比图(c)

Figure 5 (Color online) Temperature correlation of power factor PF (a) and ZT value (b) of $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$), and a comparison chart of $\text{ZT}_{\text{average}}$ in this study with the relevant literature (c).

新途径, 值得进一步研究.

4 结论

我们使用 $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.05, 0.1$)作为靶材, 通过直流射频磁控溅射在非晶石英衬底上制备镁掺杂碲化锗薄膜. 在这项工作中, 系统研究了不同Mg掺杂比例对GeTe结构和热电性能的影响. 本实

验通过在GeTe薄膜中掺杂Mg来优化GeTe能带结构, 达到能带收敛和增强有效质量 m^* 的效果, 进而提高了功率因子. 同时Mg掺杂的GeTe薄膜增加了点缺陷和边界的多声子U-型散射, 明显降低了热导率, 最后 $\text{Mg}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{Te}$ 在800 K附近的ZT值达到1.02. 因此, 磁控溅射作为一种简单有效的掺杂策略可以改善电输运, 并降低其晶格热导率, 从而大幅度提升材料的ZT值. 这些研究结果为以后的应用打下了基础.

补充材料

本文的补充材料见网络版<http://physcn.scichina.com>. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Ding Q, Yu Y, Huang F, et al. A reusable CNT-supported single-atom iron catalyst for the highly efficient synthesis of C–N bonds. *Chem Eur J*, 2020, 26: 4592–4598
- Pei Y, LaLonde A D, Wang H, et al. Low effective mass leading to high thermoelectric performance. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7963–7969

- 3 Wang H, Pei Y, LaLonde A D, et al. Weak electron-phonon coupling contributing to high thermoelectric performance in n-type PbSe. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 9705–9709
- 4 Pei Y, LaLonde A D, Heinz N A, et al. Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency. *Adv Mater*, 2011, 23: 5674–5678
- 5 Liu W, Tan X, Yin K, et al. Convergence of conduction bands as a means of enhancing thermoelectric performance of n-type $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 166601
- 6 Li J, Zhang X, Lin S, et al. Realizing the high thermoelectric performance of GeTe by Sb-doping and Se-alloying. *Chem Mater*, 2016, 29: 605–611
- 7 Qiu W, Xi L, Wei P, et al. Part-crystalline part-liquid state and rattling-like thermal damping in materials with chemical-bond hierarchy. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2014, 111: 15031–15035
- 8 Li W, Chen Z, Lin S, et al. Band and scattering tuning for high performance thermoelectric $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ alloys. *J Mater*, 2015, 1: 307–315
- 9 Morelli D T, Jovovic V, Heremans J P. Intrinsically minimal thermal conductivity in cubic I–V–VI₂ semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 035901
- 10 Zhao L D, Lo S H, Zhang Y, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals. *Nature*, 2014, 508: 373–377
- 11 Pei Y, Lensch-Falk J, Toberer E S, et al. High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag_2Te precipitates and La doping. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 241–249
- 12 Biswas K, He J, Blum I D, et al. High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures. *Nature*, 2012, 489: 414–418
- 13 Guo D, Li C, Qiu K, et al. The n- and p-type thermoelectricity property of GeTe by first-principles study. *J Alloys Compd*, 2019, 810: 151838
- 14 Li P, Ding T, Li J, et al. Positive effect of Ge vacancies on Facilitating band convergence and suppressing bipolar transport in GeTe-based alloys for high thermoelectric performance. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1910059
- 15 Shuai J, Sun Y, Tan X, et al. Manipulating the Ge vacancies and Ge precipitates through Cr doping for realizing the high-performance GeTe thermoelectric material. *Small*, 2020, 16: e1906921
- 16 Bayikadi K S, Sankar R, Wu C T, et al. Enhanced thermoelectric performance of GeTe through *in situ* microdomain and Ge-vacancy control. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 15181–15189
- 17 Xu X, Xie L, Lou Q, et al. Boosting the thermoelectric performance of pseudo-Layered $\text{Sb}_2\text{Te}_3(\text{GeTe})_n$ via vacancy engineering. *Adv Sci*, 2018, 5: 1801514
- 18 Yue L, Cui W, Zheng S, et al. Enhanced thermoelectric performance of In and Se co-doped GeTe compounds. *J Mater Res Technol*, 2020, 9: 4106–4113
- 19 Perumal S, Bellare P, Shenoy U S, et al. Low thermal conductivity and high thermoelectric performance in Sb and Bi codoped GeTe: Complementary effect of band convergence and nanostructuring. *Chem Mater*, 2017, 29: 10426–10435
- 20 Xing T, Zhu C, Song Q, et al. Ultralow lattice thermal conductivity and superhigh thermoelectric figure-of-merit in (Mg, Bi) co-doped GeTe. *Adv Mater*, 2021, 33: e2008773
- 21 Liu Z, Gao W, Zhang W, et al. High power factor and enhanced thermoelectric performance in Sc and Bi codoped GeTe: Insights into the hidden role of rhombohedral distortion degree. *Adv Energy Mater*, 2020, 10: 2002588
- 22 Liu Z, Sun J, Mao J, et al. Phase-transition temperature suppression to achieve cubic GeTe and high thermoelectric performance by Bi and Mn codoping. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2018, 115: 5332–5337
- 23 Bhat D K, Shenoy U S. Mg/Ca doping ameliorates the thermoelectric properties of GeTe: Influence of electronic structure engineering. *J Alloys Compd*, 2020, 843: 155989
- 24 Guo Z, Zhang Q, Wang H, et al. Bi–Zn codoping in GeTe synergistically enhances band convergence and phonon scattering for high thermoelectric performance. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 21642–21648
- 25 Ghosh K, Kusiak A, Noé P, et al. Thermal conductivity of amorphous and crystalline GeTe thin film at high temperature: Experimental and theoretical study. *Phys Rev B*, 2020, 101: 214305
- 26 Fallica R, Varesi E, Fumagalli L, et al. Effect of nitrogen doping on the thermal conductivity of GeTe thin films. *Phys Status Solidi-Rapid Res Lett*, 2013, 7: 1107–1111
- 27 Gallard M, Amara M S, Putero M, et al. New insights into thermomechanical behavior of GeTe thin films during crystallization. *Acta Mater*,

2020, 191: 60–69

- 28 Warzoha R J, Donovan B F, Vu N T, et al. Nanoscale thermal transport in amorphous and crystalline GeTe thin-films. *Appl Phys Lett*, 2019, 115: 023104
- 29 Yu N N, Tong H, Zhou J, et al. Local order of Ge atoms in amorphous GeTe nanoscale ultrathin films. *Appl Phys Lett*, 2013, 103: 061910
- 30 Biquard X, Krbal M, Kolobov A V, et al. Effect of doping on global and local order in crystalline GeTe. *Appl Phys Lett*, 2011, 98: 231907
- 31 Yao H B, Li Y, Wee A T S. An XPS investigation of the oxidation/corrosion of melt-spun Mg. *Appl Surf Sci*, 2000, 158: 112–119
- 32 Yashina L V, Kobeleva S P, Shatalova T B, et al. XPS study of fresh and oxidized GeTe and (Ge,Sn)Te surface. *Solid State Ionics*, 2001, 141-142: 513–522

Magnetron sputtering deposition of $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ thermoelectric thin films

ZHANG YuanZhi, LI JingJing, CHEN QingLan, LOU ShiYun^{*} & ZHOU ShaoMin^{*}

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

Thermoelectric materials with high thermoelectric figures of merit are essential for the application of thermoelectric devices. Therefore, the synthesis research of high thermoelectric figure of merit materials can play a pivotal role in solving energy problems in the future. In the middle temperature region (300–800 K), GeTe-based alloy materials are considered thermoelectric materials with advanced properties. Alternative doping methods, including substitution or interstitial doping, have been extensively investigated with regards to bulk materials. On this basis, we used advanced magnetron sputtering technology to prepare alternatively doped Mg/GeTe thermoelectric films with different concentrations and analyzed their thermoelectric properties. The results revealed that the Mg atoms in the GeTe lattice can change the effective carrier mass. The Seebeck effect and, consequently, the power factor increase with increasing mass. $\text{Mg}_{0.04}\text{Ge}_{0.96}\text{Te}$ reached a maximum of $53.4 \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2}$ at 710 K. In addition, regarding the thermal transport mechanism, we believe that Mg is substituted for doping in GeTe. The introduction of disordered phases in the film can increase phonon scattering, leading to a significant decrease in thermal conductivity. Moreover, the optimization process yields a very small thermal conductivity ($3.10 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) for $\text{Mg}_{0.1}\text{Ge}_{0.9}\text{Te}$. In conclusion, $\text{Mg}_x\text{Ge}_{1-x}\text{Te}$ is an excellent p-type semiconductor thermoelectric material with a maximum thermoelectric merit of 1.02. The results are valuable for basic research and development of new nontoxic and high-performance thermoelectric materials.

magnetron sputtering, thermoelectric film, semiconductor power generation

PACS: 81.15.Cd, 73.50.Lw, 61.72.Ww

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0232](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0232)