

退火条件对磁控溅射 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ 柔性 薄膜热电性能的影响

刘丹¹, 赵亚欣¹, 郭锐¹, 刘艳涛², 张志东¹, 张增星¹, 薛晨阳¹

(1. 中北大学 仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051; 2. 西安理工大学 电子工程系, 西安 710048)

摘要: MgAgSb 是一种具有潜力且元素储量相对丰富的室温热电材料, 有望用于构建高性能可穿戴温差电池。本研究尝试在聚酰亚胺(PI)基底上磁控溅射制备 MgAgSb 薄膜, 并系统研究退火条件对其热电性能的影响。结果表明样品未形成纯相的 MgAgSb 柔性热电薄膜, 而是形成了由 Ag₃Sb、MgO 及 Sb₂O₄ 多相组成的柔性薄膜, 其中 Ag₃Sb 起主要热电功能。不同气氛退火可以显著提升 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ (Mg-Ag-Sb) 柔性薄膜的热电性能, 其中真空处理性能最佳。在真空条件下, 随着退火温度升高, 柔性薄膜的热电性能呈现先增加后减少的趋势, 当退火温度为 573 K 时热电性能最佳, 室温附近功率因子达到 74.16 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。并且, 薄膜表现出较好的柔性, 弯曲 900 次后, 电导率仅变化了 14%。本研究为 MgAgSb 柔性热电薄膜的制备及可穿戴应用提供了参考。

关键词: MgAgSb; 退火处理; 热电性能; 柔性薄膜

中图分类号: O472 文献标志码: A

Effect of Annealing Conditions on Thermoelectric Properties of Magnetron Sputtered MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ Flexible Films

LIU Dan¹, ZHAO Yaxin¹, GUO Rui¹, LIU Yantao², ZHANG Zhidong¹,
ZHANG Zengxing¹, XUE Chenyang¹

(1. Key Laboratory of Instrumentation Science & Dynamic Measurement, Ministry of Education, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Department of Electronic Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: MgAgSb is a promising room temperature thermoelectric material with relatively abundant element reserves for the construction of high-performance wearable thermoelectric batteries. In this study, Mg-Ag-Sb thin films were prepared on polyimide (PI) substrates by using magnetron sputtering, and the effects of annealing conditions on their thermoelectric properties were systematically investigated. The results showed that the MgAgSb flexible thermoelectric film composed of MgO, Ag₃Sb and Sb₂O₄ multiphases instead of pure phase, in which Ag₃Sb played main role of thermoelectric function. Different annealing atmospheres significantly improved the thermoelectric properties of MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ (Mg-Ag-Sb) flexible thin films, among which the vacuum treatment appeared the best performance. Under vacuum conditions, the thermoelectric properties firstly increased and then decreased with the annealing temperature increasing, and the best thermoelectric property was achieved when the annealing

收稿日期: 2022-03-02; 收到修改稿日期: 2022-04-17; 网络出版日期: 2022-04-26

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(62001428); 国家重点研发计划(2019YFB2004800); 山西省高等学校科技创新项目(2020L0309)

National Natural Science Foundation of China (62001428); National Key Research and Development Program of China (2019YFB2004800); Scientific and Technological Innovation Programs of Higher Education Institutions in Shanxi (2020L0309)

作者简介: 刘丹(1988-), 男, 博士, 副教授. E-mail: liudan235@nuc.edu.cn

LIU Dan (1988-), male, PhD, associate professor. E-mail: liudan235@nuc.edu.cn

temperature was 573 K, with a power factor of $74.16 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ near room temperature. Moreover, the film exhibited good flexibility, and the conductivity changed by only 14% after 900 bending times. This study provides a reference for the preparation of MgAgSb flexible thermoelectric films and their wearable applications.

Key words: MgAgSb; annealing treatment; thermoelectric property; flexible film

近几年来,可穿戴电子设备在人们社会生活中越来越受欢迎,与此同时电源供给问题越来越突出,引起了研究人员的极大关注^[1-2]。在众多供电方式中,热电发电机(TEGs)是一种理想的能源供应方式,能够直接将人体与外界环境之间的温差转化为电能,无机械振动且无需维护^[3-4]。热电发电机的转换效率主要取决于热电材料的热电优值 $ZT(ZT=S^2\sigma T/\kappa)$, 其中 S 、 σ 、 κ 和 T 分别是塞贝克系数、电导率、热导率和热力学温度)。为了获得较高的热电优值,热电材料应当具有较高的功率因子($PF=S^2\sigma$)和较低的热导率^[4-5]。

传统的热电块体材料制造工艺价格昂贵,通常涉及许多工序,如粉末热压、抛光、切割和组装^[6-7],存在材料浪费现象。此外,块体材料所制备的器件结构体积较大、柔性较差,存在器件穿戴不便、难以有效贴合人体等缺点。相比而言,柔性热电薄膜省去了昂贵的加工步骤,便于大面积制备,减少了材料浪费,可以满足多种空间和复杂器件的设计加工要求,更易于穿戴集成。常见的热电薄膜制备方法有化学气相沉积^[8]、喷墨打印^[9]、丝网印刷^[10-11]和溅射^[12-14]等。如 Han 等^[10]采用低成本的丝网印刷制备了 PbTe-SrTe 基热电薄膜,623 K 下 ZT 超过 1.0。Akihiro 等^[13]采用磁控溅射获得了 n 型 Bi₂Te₃ 和 p 型 Sb₂Te₃ 热电薄膜,制备了管状薄膜热电发电机,当温差 20 K 时,其输出功率达到 306.8 nW。目前含 Te 材料在无机热电材料中研究较多,但 Te 元素在地壳中含量较少且具有毒性,不适用于可穿戴应用,因此探究和发展无 Te 热电材料已成为目前的研究热点。MgAgSb 作为一种新型 p 型近室温热电材料,其各元素地壳含量丰富且无毒。MgAgSb 最早作为热电材料被研究是在 2012 年, Kirkham 等^[15]采用真空熔炼和高温热压的方法制备了 MgAgSb 合金,并对其晶体结构与热电性能进行了系统研究。随后, Zhao 等^[16]采用两步球磨法及低温热压法制备了致密的 MgAgSb 块状样品,测得其室温下 ZT 接近 1,并随着温度升高而增大,在 475 K 达到最大值 1.4。Liu 等^[17-21]采用高能球磨法结合快速烧结法制备 MgAgSb 合金,并通过调节烧结温度、热压温度^[17-18]或多种元素掺杂^[19-21]提高热电性能,系统研究了多种变量对合金微观结构和热电性能的影响。但目前

鲜有对 MgAgSb 热电薄膜的详细研究。2020 年 Oueldna 等^[22]首次在玻璃和氧化硅衬底上溅射制备了含杂相的 MgAgSb 薄膜,仅对该薄膜的总 Seebeck 系数与各相组成 Seebeck 系数和含量占比关系进行了研究。随后又共溅射制备了 MgAgSb 薄膜,利用原位 X 衍射谱图详细研究了薄膜相变情况^[23]。由于 MgAgSb 自身易氧化和生成多相结构,因此退火气氛将导致其结构组成变化,退火温度对于薄膜相结构形成、结晶度以及晶粒尺度变化影响较大,进而改变热电参数。此外,磁控溅射在柔性热电大面积镀膜方面具有明显优势,获得了较大关注^[12-14]。但由于薄膜厚度薄,自身热容小,薄膜的热电性能研究更加注重提升功率因子($PF=S^2\sigma$)。深入研究退火条件对磁控溅射 MgAgSb 柔性热电薄膜性能的影响对构建高性能无 Te 可穿戴温差器件方面具有重要意义。

本研究在聚酰亚胺(PI)基底上磁控溅射制备 MgAgSb 柔性热电薄膜,发现薄膜由 Ag₃Sb、MgO 及 Sb₂O₄ 多相组成。在此情况下,本研究系统研究了退火条件对 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄(Mg-Ag-Sb)柔性薄膜微观结构、热电性能及柔性可靠性的影响。退火条件具体包括退火气氛和退火温度,即真空、氢气/氮气混合气体和纯氮气三种退火气氛,以及真空退火条件下设置了 523、548、573、598 和 623 K 五个退火温度。该研究对制备高性能 MgAgSb 柔性热电薄膜及可穿戴温差发电器件具有一定指导意义。

1 实验方法

1.1 实验材料

MgAgSb 靶材($\phi 76.2$ mm)购自北京中诺新材料科技有限公司,聚酰亚胺(PI)基底(厚度 50 μm)购自东莞市荣辉绝缘材料有限公司。

1.2 Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜的制备和退火处理

剪裁尺寸为 60 mm×50 mm 的聚酰亚胺(PI)基底,并依次经过酒精、去离子水超声清洗,最终用氮气吹干备用。选用 SP3-80C(北京创世威纳科技有限公司)磁控溅射镀膜机,在直流模式下溅射 Mg-Ag-Sb 薄膜,具体溅射参数为:99.99%的纯氩气(Ar)氛围,

溅射功率 80 W、溅射时间 30 min、溅射气压 3.7 Pa, 得到的薄膜标记为 MAS-0。

采用管式退火炉(合肥科晶材料技术有限公司, OTF-1200X)对薄膜进行退火处理, 设置退火温度 523 K, 退火时间 30 min。仅改变退火气氛分别为真空、氢气/氮气混合气体(氢气含量 5%, 氮气含量 95%)和纯氮气, 得到的薄膜依次标记为 VAC523、 H_2/N_2 523 和 N_2 523。

为研究退火温度对 Mg-Ag-Sb 柔性薄膜热电性能的影响, 在真空环境下退火, 退火时间为 30 min, 仅改变退火温度, 依次为 523、548、573、598、623 K, 退火后的薄膜依次标记为 VAC x ($x=523, 548, 573, 598, 623$)。

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, X-ray Diffraction, Bruker, D8 advance)测定 Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜的物相结构组成, Cu 靶($\lambda=0.15406$ nm), 扫描步长 0.02° 。采用扫描电子显微镜(SEM, Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-7900F)测定热电薄膜表面及截面厚度, 采用配套的能谱分析仪(EDS, Energy Dispersive Spectroscopy)进行元素组成分析。采用基于标准四探针法的热电参数测试仪(Linseis, LSR-3)在氦气氛围下测定塞贝克系数和电导率。采用基于范德堡法的霍尔测试仪(Linseis, HCS)在氦气保护下测定载流子浓度和迁移率, 测量误差为 $\pm 5\%$ 。对热电薄膜柔性的可靠性进行测试, 将尺寸为 $20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的柔性热电薄膜样品反复缠绕直径 8 mm 的金属棒弯曲, 利用数字万用表(Keithley, 2100-220)通过两线法测试多次弯曲后电导率的变化情况。

2 结果与分析

2.1 不同退火气氛对 Mg-Ag-Sb 薄膜的影响

2.1.1 微观结构与形貌表征分析

采用 XRD 研究不同退火气氛对 Mg-Ag-Sb 物相结构的影响, 结果见图 1。从图中可见, 三种气氛热处理后的热电薄膜均由三相组成, 即 Ag_3Sb 、MgO 和 Sb_2O_4 , 衍射峰分别对应标准卡片 Ag_3Sb -PDF#02-1123(红色)、MgO-PDF#71-1176(蓝色)和 Sb_2O_4 -PDF#71-0564(绿色)。这表明溅射后的 Mg-Ag-Sb 薄膜经不同气氛处理后未能形成纯相 MgAgSb, 与文献[22]报道的多相组成结果类似。而 MgO 和 Sb_2O_4 的生成表明所制备的薄膜已被氧化, 这可能是由于组成成分活泼, 在退火后与空气接触氧化所导致。

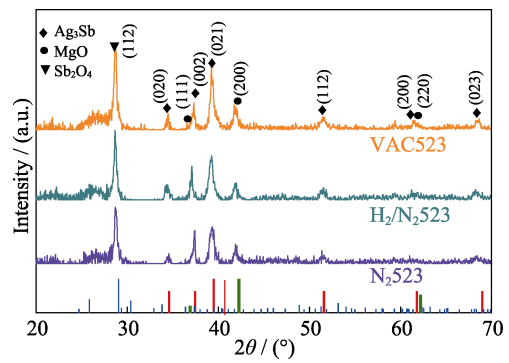


图 1 VAC523、 H_2/N_2 523 和 N_2 523 的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of VAC523, H_2/N_2 523 and N_2 523

图 2 为 Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜不同气氛退火后的表面 SEM 照片。从图 2 可以看到, 退火前薄膜表面光滑、几乎没有颗粒, 退火后薄膜表面出现颗粒, 且随机均匀分布。以 VAC523 为例, 对其表面颗粒进行 EDS 分析(图 3), 颗粒基本由 Ag 和 Sb 元素组成, 结合图 1 中 XRD 测试结果, 进一步说明颗粒为 Ag_3Sb 。为对比不同退火气氛对热电薄膜的影响以便于后续热电性能测试, 对薄膜的截面进行 SEM 观察, 结果见图 4。四种柔性热电薄膜的厚度基本在 500~600 nm, 不同气氛热处理未显著影响薄膜内部结构, 厚度基本没有变化。

2.1.2 热电性能分析

图 5(a~c)分别为 VAC523、 H_2/N_2 523 和 N_2 523 薄膜在 300~480 K 测试温度范围内塞贝克系数、电导率和功率因子的变化情况。测试结果表明, 三种退火气氛制备的 Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜的塞贝克系数均为正数, 说明所制备的 Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜为 p 型电输运特性。从图中可见, 塞贝克系数随着测试温度升高而增大。以 VAC523 为例, 在 306 K 时, 塞贝克系数为 $12.33\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。当测试温度逐渐升

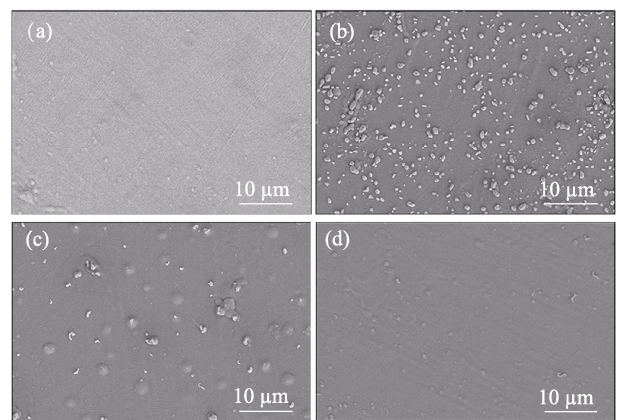


图 2 MAS-0(a)、VAC523(b)、 H_2/N_2 523(c)和 N_2 523(d)的 SEM 照片
Fig. 2 Surface SEM images of MAS-0 (a), VAC523 (b), H_2/N_2 523 (c), and N_2 523 (d)

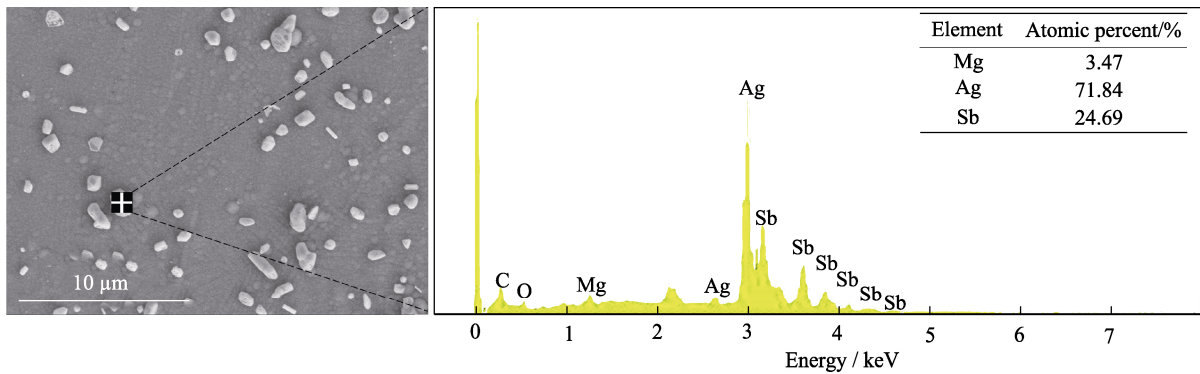


图 3 VAC523 表面颗粒 EDS 图谱
Fig. 3 EDS spectrum of surface particles on VAC523

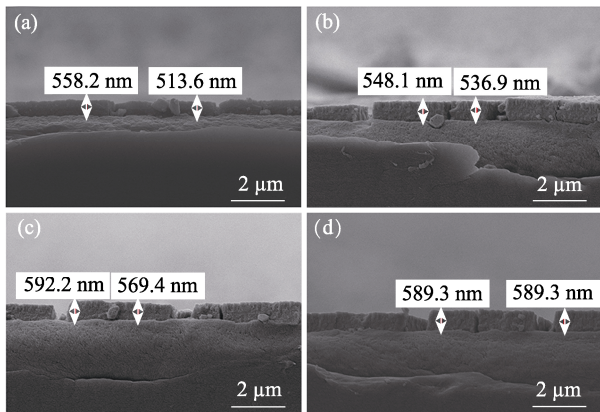


图 4 MAS-0(a)、VAC523(b)、H₂/N₂523(c)和 N₂523(d)的 SEM 截面照片
Fig. 4 Cross-sectional SEM images of MAS-0 (a), VAC523 (b), H₂/N₂523 (c), and N₂523 (d)

高到 478 K, 塞贝克系数增加到 17.25 $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 。图 5(b) 中电导率的整体趋势则随测试温度升高而减小。同样以 VAC523 为例, 在测试温度 306 K 时, 电导率为 403.88 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 当测试温度逐渐升高到 478 K, 电导率也减小到 391.48 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。电导率与塞贝克系数之间的变化趋势相反, 说明塞贝克系数随测试温度的升高而升高^[24]。考虑到热电薄膜厚度较小, 自身热容很小, 面内热导率不易准确测量, 所以暂不考虑热导率^[25-26]。此时, 柔性热电薄膜的热电性能主要取决于功率因子($\text{PF}=\text{S}^2\sigma$), 其结果如图 5(c)所示。在塞贝克系数和电导率的共同作用下, VAC523 的功率因子最大, 室温下为 6.14 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 并随测试温度升高而逐渐增大, 在 478 K 时, 达到最大 (11.65 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$)。这可能是由于不同样品中

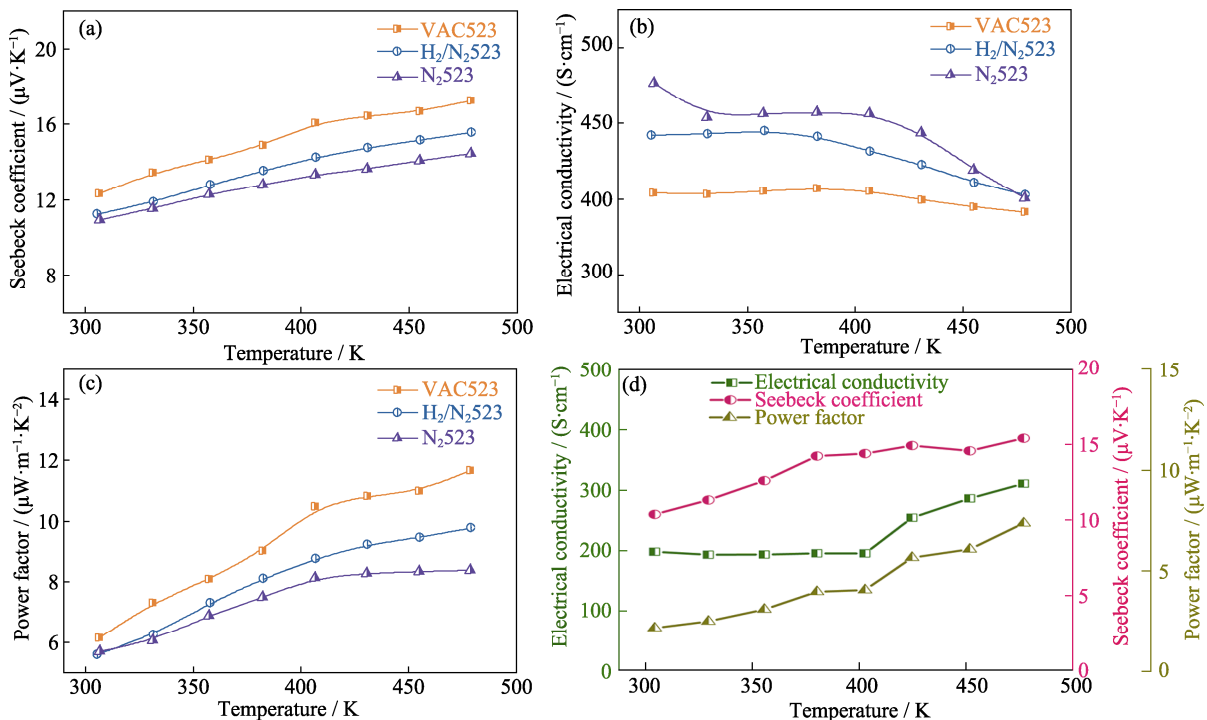


图 5 VAC523、H₂/N₂523 和 N₂523 的塞贝克系数(a)、电导率(b)、功率因子(c)和 MAS-0 的热电参数(d)随测试温度的变化曲线
Fig. 5 Testing temperature dependent Seebeck coefficient (a), electrical conductivity (b), power factor(c) of VAC523, H₂/N₂523 and N₂523, and thermoelectric parameters (d) of MAS-0

起主要热电功能的 Ag_3Sb 含量多少依次为 $\text{VAC523} > \text{H}_2/\text{N}_2\text{523} > \text{N}_2\text{523}$ 。此外, MAS-0 的热电参数如图 5(d) 所示, 室温塞贝克系数为 $10.34 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 电导率为 $196.88 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 功率因子为 $2.11 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。由此可知, 不同气氛退火处理能够显著提升 Mg-Ag-Sb 薄膜的热电性能, 并且真空退火处理的效果最佳。

测试 VAC523、 $\text{H}_2/\text{N}_2\text{523}$ 和 $\text{N}_2\text{523}$ 的载流子浓度和迁移率用以分析热电性能内在影响机制, 结果如图 6 所示。三种薄膜均表现出相似的变化规律, 在 300~480 K 测试温度范围内, 载流子浓度随测试温度升高呈现逐渐增大趋势, 而迁移率的变化趋势相反。如图 6(a) 所示, 测试温度为 300 K 时, VAC523 的载流子浓度为 $3.92 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 迁移率为 $6.15 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。当测试温度升高至 480 K 时, 载流子浓度增大至 $6.37 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 而迁移率却减少至

$3.67 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这是由于薄膜表现为 p 型电输运特性, 随测试温度升高热激发增强, 空穴载流子增加, 同时载流子散射增强所致。对单一纯相热电材料, 其电导率和 Seebeck 系数与载流子浓度和迁移率关系满足^[27]:

$$\sigma = ne\mu \quad (1)$$

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

式中, σ 为电导率, n 为载流子浓度、 μ 为载流子迁移率、 m^* 为载流子有效质量、 h 和 k_B 分别为普朗克常数和玻尔兹曼常数。假设三种薄膜的 m^* 相等, 根据公式(1)和(2), 薄膜的电导率为 $\text{VAC523} > \text{H}_2/\text{N}_2\text{523} > \text{N}_2\text{523}$, Seebeck 系数则正好相反。同图 5 结果相比存在一定差异, 主要是 Mg-Ag-Sb 薄膜由多相组成, 各相占比、分布、薄膜内部缺陷等不确定因素所致。总之, 在不同气氛中退火会改变薄膜组成结构、内部缺陷、载流子输运特性, 进而影响 Mg-Ag-Sb 柔性薄膜的热电性能。

2.2 真空条件下不同退火温度对 Mg-Ag-Sb 薄膜的影响

2.2.1 微观结构与形貌表征分析

真空热处理时, 经过 523、548、573、598 及 623 K 热处理后, Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜的 XRD 测试结果见图 7, 其衍射峰形状与图 1 类似, 热点薄膜均由 Ag_3Sb 、MgO 以及 Sb_2O_4 三相组成, 分别对应标准卡片 Ag_3Sb -PDF#02-1123(红色)、MgO-PDF#71-1176(蓝色)和 Sb_2O_4 -PDF#71-0564(绿色)。随着退火温度升高, 衍射峰强度先增强后减弱, VAC573 的衍射峰最强, 薄膜结晶度最高, 晶体内部缺陷最少, 晶粒尺寸较大, 薄膜更加致密。这说明 573 K 退火有利于制备 Mg-Ag-Sb 薄膜。

图 8 为不同温度退火后 Mg-Ag-Sb 薄膜的表面 SEM 照片, VAC523 的表面 SEM 照片见图 2。

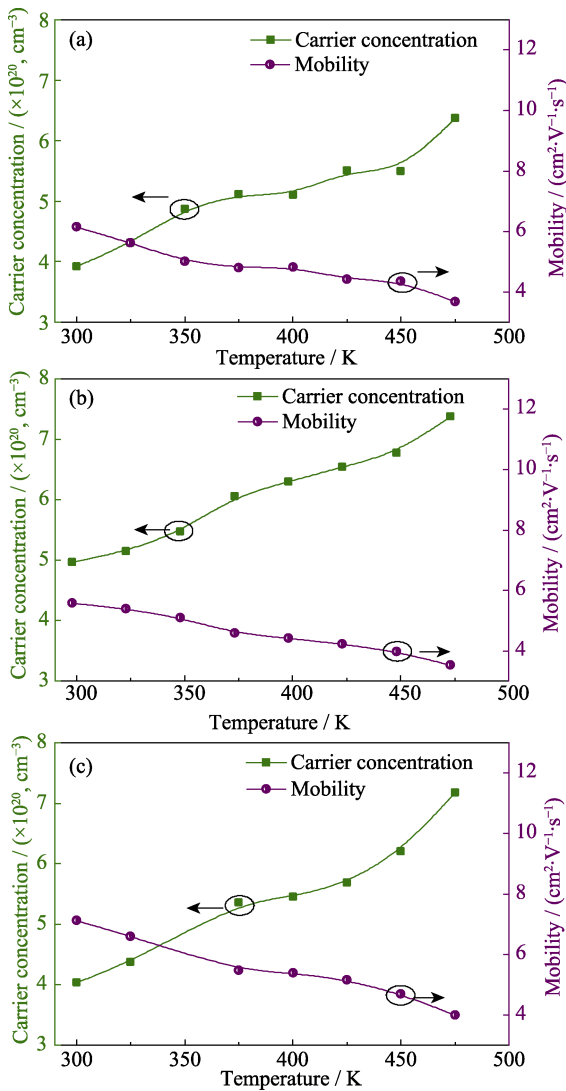


图 6 VAC523(a)、 $\text{H}_2/\text{N}_2\text{523}$ (b)和 $\text{N}_2\text{523}$ (c)的载流子浓度和迁移率随测试温度的变化曲线

Fig. 6 Testing temperature dependent carrier concentration and mobility of VAC523(a), $\text{H}_2/\text{N}_2\text{523}$ (b) and $\text{N}_2\text{523}$ (c)

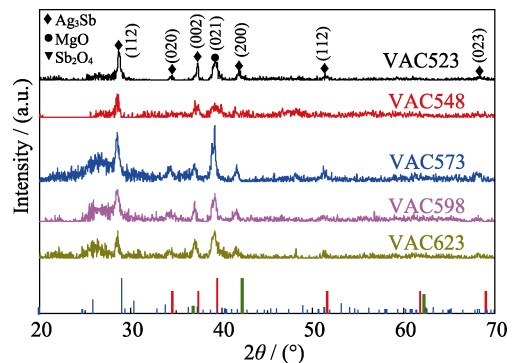


图 7 VACx 薄膜的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of VACx films

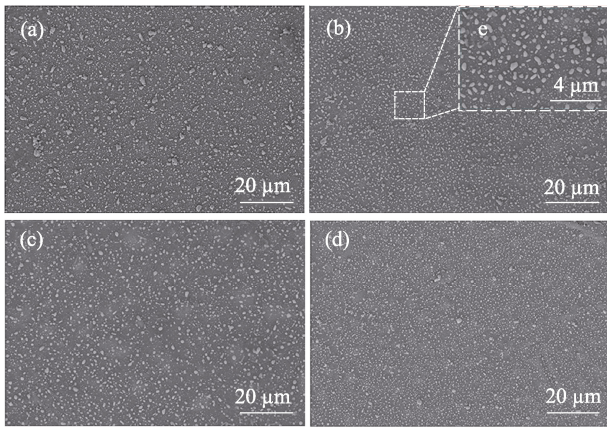


图 8 VAC_x ($x=548$ (a), 573 (b), 598 (c), 623 (d))薄膜的表面 SEM 照片, VAC573 薄膜的表面高倍 SEM 照片 (e)
Fig. 8 Surface SEM images of VAC_x ($x=548$ (a), 573 (b), 598 (c), 623 (d)) films, and high magnification surface SEM image of VAC573 film (e)

Mg-Ag-Sb 柔性薄膜经过不同温度退火后, 表面均出现颗粒, 其主要成分为 Ag₃Sb。此外, VAC573 表面的高倍 SEM 照片(图 8(e))中, 颗粒形状大小和位置分布具有随机性, 较大颗粒的粒径约为 1.3 μm, 较小颗粒粒径约为 0.4 μm, 大部分颗粒粒径分布在 0.4~1.0 μm 范围内。VAC_x 热电薄膜的截面厚度测试结果见图 9。与图 4 类似, 不同温度退火的薄膜厚度相近, 在 500~600 nm 范围内, 说明不同退火温度对薄膜表面形貌和厚度尺寸影响较小。

2.2.2 热电性能分析

图 10 为 VAC_x($x=523, 548, 573, 598$)薄膜的塞贝克系数、电导率、功率因子在 300~480 K 测试温度范围内的变化情况。而 VAC623 薄膜的电阻率过大, 热电参数测试仪、霍尔测试仪无法测试。图 10(a) 中, 所有样品的塞贝克系数均为正数, 说明升高退火温度没有改变 Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜的本征特性,

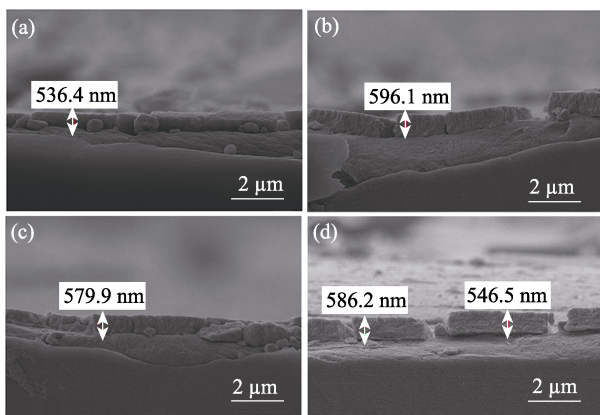


图 9 VAC_x($x=548$ (a), 573 (b), 598 (c), 623 (d))薄膜的 SEM 截面照片
Fig. 9 Cross-sectional SEM images of VAC_x ($x=548$ (a), 573 (b), 598 (c), 623 (d)) films

仍表现为 p 型电输运特性。塞贝克系数随测试温度升高而增大, 以 VAC573 薄膜为例, 306 K 时, 塞贝克系数为 15.27 μV·K⁻¹, 接近文献[22]的结果。当测试温度升高到 480 K 时, 塞贝克系数达到了 26.11 μV·K⁻¹。图 10(b)中柔性热电薄膜的电导率随测试温度升高整体呈降低趋势。在 306 K 时, VAC573 薄膜的电导率为 3179.74 S·cm⁻¹。当测试温度逐渐升高到 480 K 时, 电导率降低到 2783.57 S·cm⁻¹。此外, 随着退火温度升高, 柔性热电薄膜的 Seebeck 系数和电导率均呈现先增大后减小的趋势。当退火温度为 573 K 时, Mg-Ag-Sb 薄膜的两个热电参数均表现最佳。这主要是一方面随着退火温度升高薄膜结晶度逐渐提高, 内部缺陷减少; 另一方面随着退火温度进一步升高, Ag₃Sb 可能发生熔融而含量降低, 且 PI 基底的性质发

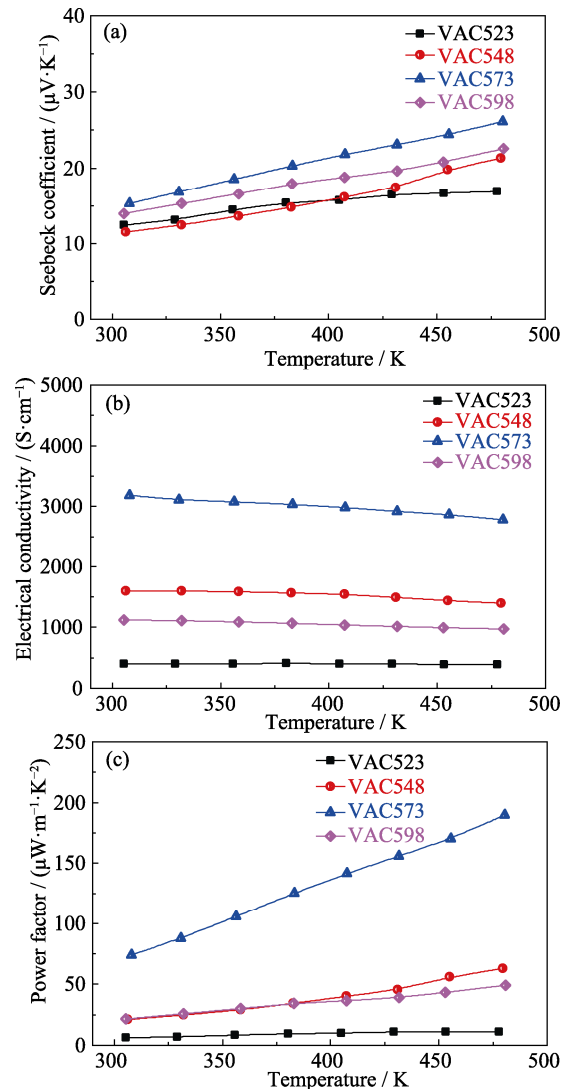


图 10 VAC_x($x=523, 548, 573, 598$)薄膜的塞贝克系数(a)、电导率(b)和功率因子(c) 随测试温度的变化曲线
Fig. 10 Testing temperature dependent Seebeck coefficient (a), electrical conductivity (b) and power factor (c) of VAC_x ($x=523, 548, 573, 598$)

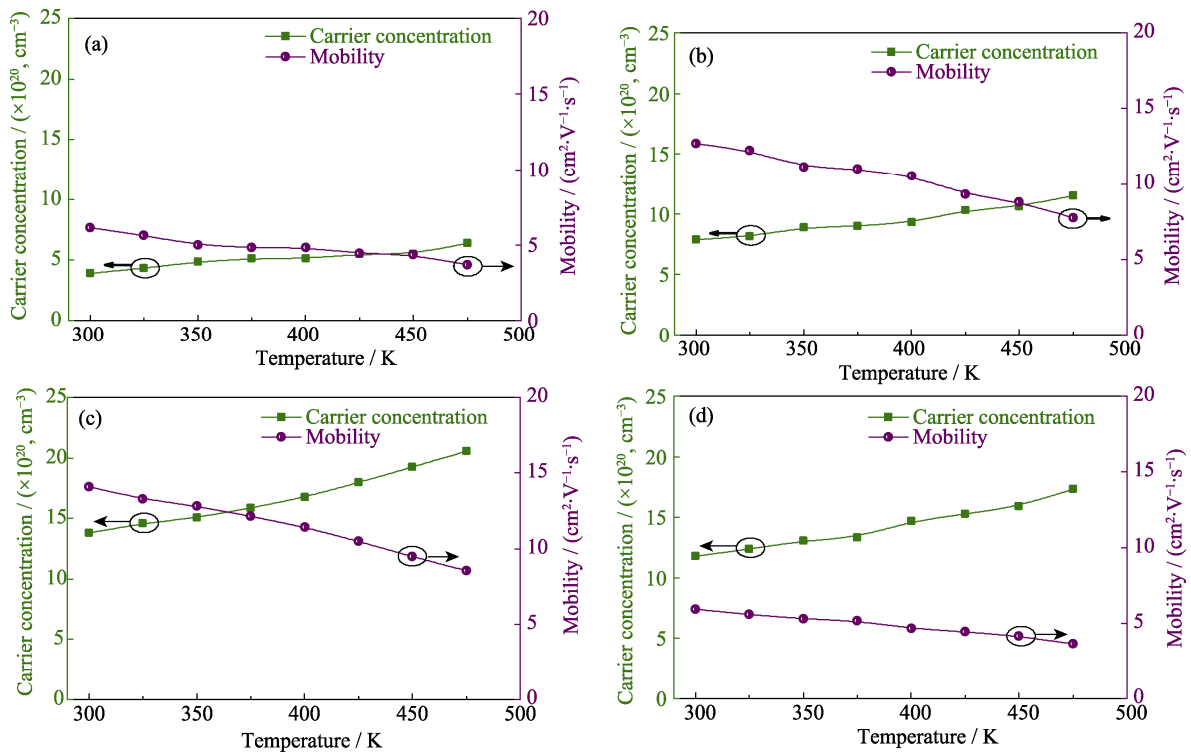


图 11 VAC x ($x=523$ (a), 548 (b), 573 (c), 598 (d))的载流子浓度和迁移率随测试温度的变化曲线

Fig. 11 Testing temperature dependent carrier concentration and mobility of VAC x ($x=523$ (a), 548 (b), 573 (c), 598 (d))

生变化。图 10(c)为柔性热电薄膜的功率因子随测试温度的变化情况。在塞贝克系数和电导率的共同作用下, VAC573 薄膜的功率因子最大, 室温附近为 $74.16 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。随着测试温度升高, 在 480 K 时, 功率因子最高可达 $189.76 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。在真空条件下, Mg-Ag-Sb 柔性热电薄膜的最佳退火温度为 573 K。

对 VAC x ($x=523, 548, 573, 598$)薄膜的载流子浓度和迁移率进行测试, 结果如图 11 所示。在 300~480 K 测试温度范围内, 结果与图 6 的趋势相似, 即载流子浓度随测试温度升高而增大, 迁移率则随测试温度升高而减小。以 VAC573 薄膜为例, 300 K 时, 其载流子浓度为 $13.81 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 迁移率为 $14.08 \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。当测试温度升至 475 K, 载流子浓度增大至 $20.55 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 而迁移率却逐渐减小至 $8.55 \text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。此外, 随着退火温度升高, 柔性热电薄膜的载流子浓度和迁移率呈现先增大后减小的趋势, 当退火温度为 573 K 时达到最大。根据公式(1)可知, 载流子浓度和迁移率随退火温度的变化是图 10(b)中电导率差异的主要原因。图 10(a)中塞贝克系数的差异, 则由薄膜的多相组成、载流子浓度、结晶度、有效质量等共同作用所致, 而不是仅由载流子浓度和迁移率导致的。总之, 退火温度将显著改变 Mg-Ag-Sb 薄膜电输运特性, 进而影响热电性能。

2.2.3 柔性测试

作为可穿戴柔性热电器件组成单元, 除了自身热电性能外, 其柔性可靠性也是需考虑的关键因素之一。选用热电性能最佳的 VAC573 薄膜进行柔性测试, 将该柔性热电薄膜围绕一固定直径的金属棒, 在同等条件下弯曲不同次数, 测试电导率变化情况以评估其柔性可靠性。图 12 为薄膜电导率随弯曲次数的变化结果, 插图为弯曲测试实物图。随弯曲次数增加, 柔性热电薄膜的导电性有一定下降, 弯曲 900 次后, 其电导率下降约 14%。但是随弯曲次数增加, 甚至弯曲 1500 次后, 其电导率基本保持恒定。图 13 为 VAC573 薄膜表面形貌随弯曲次数的变化情况

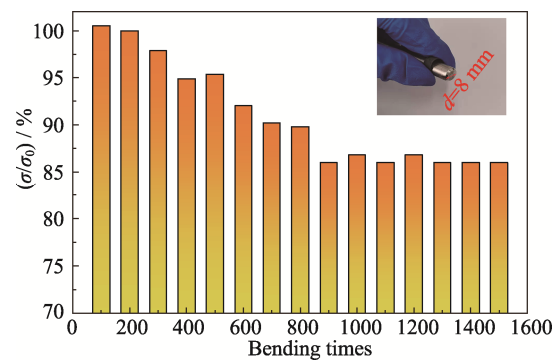


图 12 VAC573 薄膜的电导率随弯曲次数的变化情况

Fig. 12 Electrical conductivity of VAC573 film varied with bending times

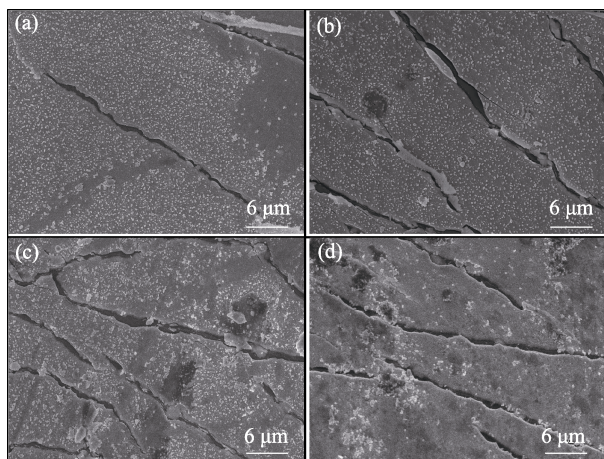


图 13 不同弯曲次数 VAC573 薄膜表面的 SEM 照片
Fig. 13 Surface SEM images of VAC573 film with different bending times
(a) 400; (b) 600; (c) 900; (d) 1500

况。随着弯曲次数增加, 薄膜表面裂纹逐渐增多, 电势垒增大进而导致导电性下降。弯曲 900 次后, 裂纹基本保持不变。这与大多数无机柔性热电薄膜相当甚至更优^[1,5,28-30], 说明该柔性薄膜具有良好的柔韧性, 这为其未来在高性能可穿戴热电器件方面的应用提供了可能。

3 结论

研究采用磁控溅射工艺制备 MgAgSb 柔性热电薄膜, 由于 MgAgSb 难以生成纯相结构, 因此形成的是 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ 多相薄膜, 其中 Ag₃Sb 起主要热电功能。通过系统研究真空、氢气/氮气混合气体和氮气退火气氛, 以及真空条件下不同退火温度对薄膜热电性能的影响, 获得了最佳退火工艺参数。相比于退火前样品, 不同气氛退火能够显著提升 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ 柔性薄膜的热电性能, 其中低成本、高性能的真空退火成为首选。在真空条件下进行不同温度退火, 随着退火温度升高, MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ 柔性热电薄膜的 Seebeck 系数和电导率均呈现先增大后减小的趋势。当退火温度为 573 K 时, 薄膜热电性能最佳, 室温附近功率因子达到 74.16 $\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ 。此外, 磁控溅射工艺也提升了 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ 薄膜的柔性可靠性。弯曲 900 次后, VAC573 薄膜的电导率仅变化了 14%, 并且随着弯曲次数增加, 基本保持不变。本研究基于磁控溅射, 初步确立了 MgO-Ag₃Sb-Sb₂O₄ 柔性热电薄膜的退火参数, 即在真空条件下 573 K 进行退火处理, 这为 MgAgSb 柔性薄膜的制备与可穿戴应用提供了一定参考。

参考文献:

- [1] SIDDIQUE A R M, MAHMUD S, HEYST B V. A review of the state of the science on wearable thermoelectric power generators (TEGs) and their existing challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **73**: 730–744.
- [2] HASAN M A M, WU H, YANG Y. Redox-induced electricity for energy scavenging and self-powered sensors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9(35)**: 19116–19148.
- [3] SHANG H, GU H, DING F, *et al.* Recent advances in flexible thermoelectrics. *Applied Physics Letters*, 2021, **118(17)**: 170503.
- [4] KUMAR A, BANO S, GOVIND B, *et al.* A review on fundamentals, design and optimization to high ZT of thermoelectric materials for application to thermoelectric technology. *Journal of Electronic Materials*, 2021, **50(11)**: 6037–6059.
- [5] FAN Z, ZHANG Y, PAN L, *et al.* Recent developments in flexible thermoelectrics: from materials to devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, **137**: 110448.
- [6] JAZIRI N, BOUGHAMOURA A, MÜLLER J, *et al.* A comprehensive review of thermoelectric generators: technologies and common applications. *Energy Reports*, 2020, **6**: 264–287.
- [7] ZHANG Q H, HUANG X Y, BAI S Q, *et al.* Thermoelectric devices for power generation: recent progress and future challenges. *Advanced Engineering Materials*, 2016, **18(2)**: 194–213.
- [8] RIMOLDI M, CECCHINI R, WIEMER C, *et al.* Effect of substrates and thermal treatments on metalorganic chemical vapor deposition-grown Sb₂Te₃ thin films. *Crystal Growth & Design*, 2021, **21(9)**: 5135–5144.
- [9] CHEN B, KRUSE M, XU B, *et al.* Flexible thermoelectric generators with inkjet-printed bismuth telluride nanowires and liquid metal contacts. *Nanoscale*, 2019, **11(12)**: 5222–5230.
- [10] HAN C, TAN G, VARGHESE T, *et al.* High-performance PbTe thermoelectric films by scalable and low-cost printing. *ACS Energy Letters*, 2018, **3(4)**: 818–822.
- [11] WEN D L, LIU X, BAO J F, *et al.* Flexible hybrid photo-thermoelectric generator based on single thermoelectric effect for simultaneously harvesting thermal and radiation energies. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(18)**: 21401–21410.
- [12] GOTO M, SASAKI M, XU Y, *et al.* Control of p-type and n-type thermoelectric properties of bismuth telluride thin films by combinatorial sputter coating technology. *Applied Surface Science*, 2017, **407**: 405–411.
- [13] KOBAYASHI A, KONAGAYA R, TANAKA S, *et al.* Optimized structure of tubular thermoelectric generators using n-type Bi₂Te₃ and p-type Sb₂Te₃ thin films on flexible substrate for energy harvesting. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2020, **313**: 112199.
- [14] GHOSH A, AHMAD M, BISHT P, *et al.* Modifying the thermoelectric transport of Sb₂Te₃ thin films via the carrier filtering effect by incorporating size-selected gold nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, **13(11)**: 13226–13234.
- [15] KIRKHAM M J, SANTOS A M D, RAWN C J, *et al.* Ab initio determination of crystal structures of the thermoelectric material MgAgSb. *Physical Review B*, 2012, **85(14)**: 144120.
- [16] ZHAO H, SUI J, TANG Z, *et al.* High thermoelectric performance of MgAgSb-based materials. *Nano Energy*, 2014, **7**: 97–103.
- [17] LIU Z, SHUAI J, MAO J, *et al.* Effects of antimony content in MgAg_{0.97}Sb_x on output power and energy conversion efficiency. *Acta Materialia*, 2016, **102**: 17–23.
- [18] LIU Z, GAO W, MENG X, *et al.* Mechanical properties of nanostructured thermoelectric materials α -MgAgSb. *Scripta Materialia*, 2017, **127**: 72–75.

- [19] LIU Z, WANG Y, GAO W, *et al.* The influence of doping sites on achieving higher thermoelectric performance for nanostructured α -MgAgSb. *Nano Energy*, 2017, **31**: 194–200.
- [20] LIU Z, ZHANG Y, MAO J, *et al.* The microscopic origin of low thermal conductivity for enhanced thermoelectric performance of Yb doped MgAgSb. *Acta Materialia*, 2017, **128**: 227–234.
- [21] GAO W, YI X, CUI B, *et al.* The critical role of boron doping in the thermoelectric and mechanical properties of nanostructured α -MgAgSb. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, **6(36)**: 9821–9827.
- [22] OUELDNA N, PORTAVOCE A, BERTOGLIO M, *et al.* Seebeck coefficient in multiphase thin films. *Materials Letters*, 2020, **266**: 127460.
- [23] OUELDNA N, PORTAVOCE A, BERTOGLIO M, *et al.* Phase transitions in thermoelectric Mg-Ag-Sb thin films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **900**: 163534.
- [24] ZHAI J, WANG T, WANG H, *et al.* Strategies for optimizing the thermoelectricity of PbTe alloys. *Chinese Physics B*, 2018, **27(4)**: 047306.
- [25] HINES N J, YATES L, FOLEY B M, *et al.* Steady-state methods for measuring in-plane thermal conductivity of thin films for heat spreading applications. *Review of Scientific Instruments*, 2021, **92**: 044907.
- [26] ZHENG Z H, ZHANG D L, NIU J Y, *et al.* Achieving ultrahigh power factor in n-type Ag₂Se thin films by carrier engineering. *Materials Today Energy*, 2022, **24**: 100933.
- [27] ZENG X, REN L, XIE J, *et al.* Room-temperature welding of silver telluride nanowires for high-performance thermoelectric film. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(41)**: 37892–37900.
- [28] LIU D, ZHAO Y, YAN Z, *et al.* Screen-printed flexible thermoelectric device based on hybrid silver selenide/PVP composite films. *Nanomaterials*, 2021, **11(8)**: 2042.
- [29] DING Y, QIU Y, CAI K, *et al.* High performance n-type Ag₂Se film on Nylon membrane for flexible thermoelectric power generator. *Nature Communications*, 2019, **10(1)**: 841.
- [30] JIANG C, DING Y, CAI K, *et al.* Ultrahigh performance of n-Type Ag₂Se films for flexible thermoelectric power generators. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12(8)**: 9646–9655.