



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105220118 B

(45)授权公告日 2017.10.20

(21)申请号 201510704525.8

审查员 崔洛琿

(22)申请日 2015.10.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105220118 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(73)专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇
大学城园路2号福州大学新区

(72)发明人 周白杨 陈志坚 温翠莲 郑运相

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51)Int.Cl.

G23C 14/35(2006.01)

G23C 14/58(2006.01)

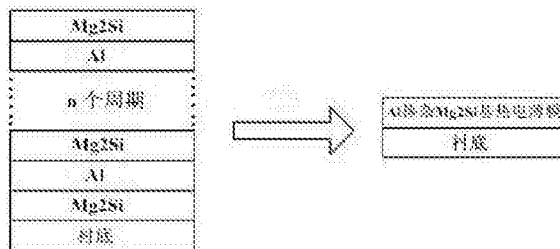
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜及其制备方法。在本底真空度为 $6.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa,工作气体为高纯Ar气,工作气压为0.1~5.0 Pa的条件下,采用磁控溅射沉积法在绝缘衬底上进行双靶循环溅射,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;先镀Mg₂Si层,接着镀Al层,再镀Mg₂Si层;按此周期循环多次,从而得到具有叠层结构的薄膜,最后采用真空退火获得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜。本发明的磁控溅射法制备工艺具有工艺简单、成本低等优势,可满足大规模生产需要。



1. 一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,其特征在于:采用磁控溅射沉积法在绝缘衬底上进行双靶循环溅射,其中,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;先镀Mg₂Si层,接着镀Al层,再镀Mg₂Si层,以此为一周期;按此周期循环多次,从而得到具有叠层结构的薄膜;在溅射完成后,关闭溅射源,在本底真空度低于 5.0×10^{-4} Pa的真空室中通入高纯Ar气,关小抽气阀门,使Ar气的气氛维持在1~50 Pa;在试样不出炉的情况下进行真空退火制得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜;所述退火温度为100~500℃,退火时间为0.5 h~5 h。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:双靶循环溅射的条件为:本底真空度为 $6.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa,工作气体为高纯Ar气,Ar气流量10~50 sccm,工作气压为0.1~5.0 Pa。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:循环周期为1~24次,Al和Mg₂Si的溅射时间比为1:4~1:60,总溅射时间和为0.5~1.5 h。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:Mg₂Si靶的射频溅射功率为40~200 W,Al单质靶的直流溅射功率为20~150 W。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的绝缘衬底使用前依次采用丙酮、酒精进行超声波清洗,超声波清洗时间分别为10~30 min。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的绝缘衬底为绝缘玻璃、单晶Si、石英、Al₂O₃中的一种。

一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热电功能材料领域,尤其涉及一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着能源危机的日益严峻,迫切需要积极推进和提倡使用洁净的可再生能源,特别是重视可再生能源新技术开发与产业化投资相结合,以降低可再生能源的利用成本。热电材料是一种能够实现热能和电能直接相互转换的绿色环保型功能材料;以热电材料制作的温差电器件具有尺寸小、质量轻、无任何机械转动部分、工作无噪声、使用寿命长、不存在污染环境等优点,可广泛应用于温差发电机、热电制冷器以及传感器等领域。因此制备高性能的热电材料,不但符合绿色环保和低碳经济的要求,同时具有重要的科学意义和广泛的应用前景。

[0003] 当前,由于受热电材料性能的限制,热电器件的应用还远没有达到取代机械制冷机的地步,这已成为热电器件大规模应用的瓶颈,因此高性能热电材料是当前国际材料研究领域的热点课题之一。热电材料的性能主要由无量纲品质因子ZT值表征: $ZT=T\sigma\alpha^2/\kappa$,其中T为绝对温度, σ 为材料的电导率, α 为Seebeck系数, κ 为热导率。

[0004] Mg₂Si热电材料是一种应用于中温区的具有应用前景的热电材料之一,其热电性能的优化与提高是目前国际热电材料科学的前沿课题。近年来研究发现热电材料薄膜化有利于提高热电材料的热电特性,主要原因在于:一、可通过维数的降低,形成界面散射效应从而降低材料的热导率,增大材料的热电优值,当薄膜厚度在纳米量级时还能产生量子禁闭效应提高材料的功率因子。二、薄膜化可提高其响应速度、能量密度和小型静态局域化的能力。除此之外,薄膜化的热电材料在转化效率方面和成本方面,都有很大的优势。因此对于Mg₂Si基热电薄膜的研究具有重要的意义。

[0005] 目前对于Mg₂Si热电薄膜的制备研究只有少量的报道,效果也不甚理想;主要是目前简单的制备技术并不能制备出多掺杂、高性能的Mg₂Si基热电薄膜材料。复杂的工艺虽然能够制备出优值较高的Mg₂Si基热电薄膜,但其制备成本高、工艺复杂都无法满足其产业化的需求。而Mg₂Si需要相关材料的掺杂,才能够实现热电性能较大的提高;目前最常用的掺杂方式是先将所需要掺杂的材料与Mg₂Si混合制备成同一靶材,再镀制成薄膜,这种方式成本高、工序繁琐、时间长,同时靶材与膜的化学成分并不相符、可控性差。因此如何简化掺杂型Mg₂Si基热电薄膜的合成制备工艺,实现Mg₂Si基热电薄膜的最优掺杂,获取结构稳定、性能优越的Mg₂Si基热电薄膜的关键技术,是目前的研究重点。

[0006] 理论计算和实验结果均表明Al是重要的n型掺杂元素,其中You等人的研究结果表明:Mg₂Si:Al_{0.02}热电材料在823K下获得最大热电优值 $ZT=0.47$ 。另外,Al元素在地壳中的含量仅次于O和Si,居第三位,是地壳中含量最丰富的金属元素,具有价格低廉的优势。目前,Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜仍未见报道。

发明内容

[0007] 为解决上述问题,本发明提供了一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜及其制备方法,旨在解决现有的Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法工艺繁琐、效率低、可控性差的问题;而本发明可精准地控制溅射功率、溅射时间比等参数来调整Al的掺杂量,简化了制备工艺,降低了成本,可满足大规模生产需要。

[0008] 本发明的技术方案如下:

[0009] 一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,在本底真空度为 $6.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-5}$ Pa,工作气体为高纯Ar气,Ar气流量10~50 sccm,工作气压为0.1~5.0 Pa的条件下,采用磁控溅射沉积法在绝缘衬底上进行双靶循环溅射,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;先镀Mg₂Si层,接着镀Al层,再镀Mg₂Si层,以此为一周期;按此周期循环多次,从而得到具有叠层结构的薄膜,最后采用真空退火获得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜。

[0010] 循环周期为1~24次,Al和Mg₂Si的溅射时间比为1:4~1:60,总溅射时间和为0.5~1.5 h。

[0011] Mg₂Si靶的射频溅射功率为40~200 W,Al单质靶的直流溅射功率为20~150 W。

[0012] 在溅射完成后,关闭溅射源,在本底真空度低于 5.0×10^{-4} Pa的真空室中通入高纯Ar气,关小抽气阀门,使Ar气的气氛维持在1~50 Pa;在试样不出炉的情况下进行真空退火制得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜。

[0013] 所述退火温度为100~500℃,退火时间为0.5 h~5 h。

[0014] 所述的绝缘衬底使用前依次采用丙酮、酒精进行超声波清洗,超声波清洗时间分别为10~30 min。

[0015] 所述的绝缘衬底为绝缘玻璃、单晶Si、石英、Al₂O₃中的一种。

[0016] Al掺杂Mg₂Si基薄膜的热电性能优于现有的Mg₂Si材料,其机理是Al元素具有和碱土金属类似的性质,当Al元素加入后,容易取代Mg位,作为施主掺杂,提供导电电子作为载流子,从而提高材料的电导率与热电性能;另外,薄膜低维化的量子效应进一步提升其热电性能。

[0017] 本发明的显著优点在于:

[0018] 本发明通过Al掺杂及薄膜低维化提高Mg₂Si基材料的热电性能;采用双靶循环溅射沉积方法制备Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜,可控性强、薄膜具有良好的附着性和重复性,可满足大规模生产需要,并且可精准的控制溅射功率、溅射时间比等参数来调整Al的掺杂量,简化了制备工艺,降低了成本,可满足大规模生产需要。

附图说明

[0019] 图1为本发明所述的Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的沉积层示意图;

[0020] 图2为本发明实施例2所提供的Al掺杂量为1.56%的Mg₂Si基热电薄膜的EDS图谱。

具体实施方式

[0021] 本发明提供一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,为使本发明的目的、技术方

案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0022] 本发明所提供的一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,其包括步骤:采用磁控溅射沉积法进行双靶循环溅射,其中,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;先在衬底上镀一层Mg₂Si,接着镀一层薄的Al层,再镀一层Mg₂Si;如此往复多次,从而制备得到具有叠层结构的薄膜,最后采用真空退火获得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜。Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜沉积层示意图如图1所示。

[0023] 下面通过若干实施例来说明本发明的Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法。

[0024] 实施例1

[0025] 一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,具体步骤为:

[0026] 1)用丙酮、酒精对载玻片分别进行超声波清洗15 min;

[0027] 2)采用磁控溅射沉积法进行双靶循环溅射,其中,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;将真空抽至 6.5×10^{-4} Pa以下,通入流量为30 sccm的高纯Ar气作为工作气体,工作气压为0.5 Pa;先在衬底上镀一层Mg₂Si,接着镀一层薄的Al层,再镀一层Mg₂Si;Mg₂Si靶射频溅射功率为120 W,Al靶直流溅射功率为30 W;循环周期为12次,Al和Mg₂Si的溅射时间比为1:10,总溅射时间和为0.5h;

[0028] 3)在溅射完成后,关闭溅射源,在本底真空度优于 5.0×10^{-4} Pa的真空室中通入高纯Ar气,关小抽气阀门,使Ar气的气氛维持在20 Pa;在试样不出炉的情况下进行真空退火制得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜;退火温度为400℃,退火时间为3h。

[0029] 实施例2

[0030] 一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,具体步骤为:

[0031] 1)用丙酮、酒精对载玻片分别进行超声波清洗15 min;

[0032] 2)采用磁控溅射沉积法进行双靶循环溅射,其中,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;将真空抽至 6.5×10^{-4} Pa以下,通入流量为30 sccm的高纯Ar气作为工作气体,工作气压为5.0 Pa;先在衬底上镀一层Mg₂Si,接着镀一层薄的Al层,再镀一层Mg₂Si;Mg₂Si靶射频溅射功率为120 W,Al靶直流溅射功率为60 W;循环周期为12次,Al和Mg₂Si的溅射时间比为1:4,总溅射时间和为1h;

[0033] 3)在溅射完成后,关闭溅射源,在本底真空度优于 5.0×10^{-4} Pa的真空室中通入高纯Ar气,关小抽气阀门,使Ar气的气氛维持在20 Pa;在试样不出炉的情况下进行真空退火制得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜;退火温度为400℃,退火时间为3h。

[0034] 实施例3

[0035] 一种Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜的制备方法,具体步骤为:

[0036] 1)用丙酮、酒精对载玻片分别进行超声波清洗15 min;

[0037] 2)采用磁控溅射沉积法进行双靶循环溅射,其中,一靶位放Mg₂Si靶,电源选用射频电源;另一靶位放Al单质靶,电源选用直流电源;将真空抽至 6.5×10^{-4} Pa以下,通入流量为30 sccm的高纯Ar气作为工作气体,工作气压为0.1Pa;先在衬底上镀一层Mg₂Si,接着镀一层薄的Al层,再镀一层Mg₂Si;Mg₂Si靶射频溅射功率为120 W,Al靶直流溅射功率为90 W;循环周期为24次,Al和Mg₂Si的溅射时间比为1:60,总溅射时间和为1.5h;

[0038] 3)在溅射完成后,关闭溅射源,在本底真空度优于 5.0×10^{-4} Pa的真空室中通入高

纯Ar气,关小抽气阀门,使Ar气的气氛维持在20 Pa;在试样不出炉的情况下进行真空退火制得Al掺杂Mg₂Si基热电薄膜;退火温度为400℃,退火时间为3h。

[0039] 实验结果:

[0040] 表1为不同Al靶溅射功率下制备的Mg₂Si基热电薄膜的成分分析,图2为Al掺杂量为1.56%的Mg₂Si基热电薄膜的EDS图谱,表2为不同Al掺杂量的Mg₂Si基热电薄膜的电输运性能;从实验数据可以看出,Al掺杂元素充分扩散到Mg₂Si基薄膜里,且合适的Al掺杂量对Mg₂Si基薄膜的热电性能有着重要影响;实验表明采用磁控溅射沉积技术进行双靶循环溅射制备掺杂型Mg₂Si基热电薄膜是确实可行的。

[0041] 表1 不同Al靶溅射功率下制备的Mg₂Si基热电薄膜的成分分析

Power of Al / W	Element	Al content / at. %
30	Mg	66.07
	Si	32.95
	Al	0.68
60	Mg	65.17
	Si	32.67
	Al	1.56
90	Mg	64.69
	Si	31.96
	Al	2.85

[0042] 表2不同Al掺杂量的Mg₂Si基热电薄膜的电输运性能

Al content / at. %	Carrier concentration / cm ⁻³	Carrier mobility / (cm ² ·V ⁻¹ ·S ⁻¹)	Electrical conductivity / (S·cm ⁻¹)	Seebeck coefficient / (μV·K ⁻¹)	Power factor / (mW·m ⁻¹ ·K ⁻²)
0.00	-4.2×10^{17}	696.1	46.9	-278.648	0.364
0.68	-8.1×10^{18}	389.1	506.6	-127.943	0.829
1.56	-6.4×10^{19}	62.6	646.0	-112.845	0.822
2.85	-2.6×10^{20}	18.2	762.2	-92.566	0.633

[0043] 综上所述,本发明通过采用磁控溅射沉积技术进行双靶循环溅射制备掺杂型Mg₂Si基热电薄膜,可控性强,薄膜具有良好的附着性和重复性,并且可精准地控制溅射功率、溅射时间比等参数来调整元素的掺杂量;且合适的退火处理工艺能明显提升掺杂型Mg₂Si基热电薄膜的性能;简化了制备工艺,可满足大规模生产需要。

[0044] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

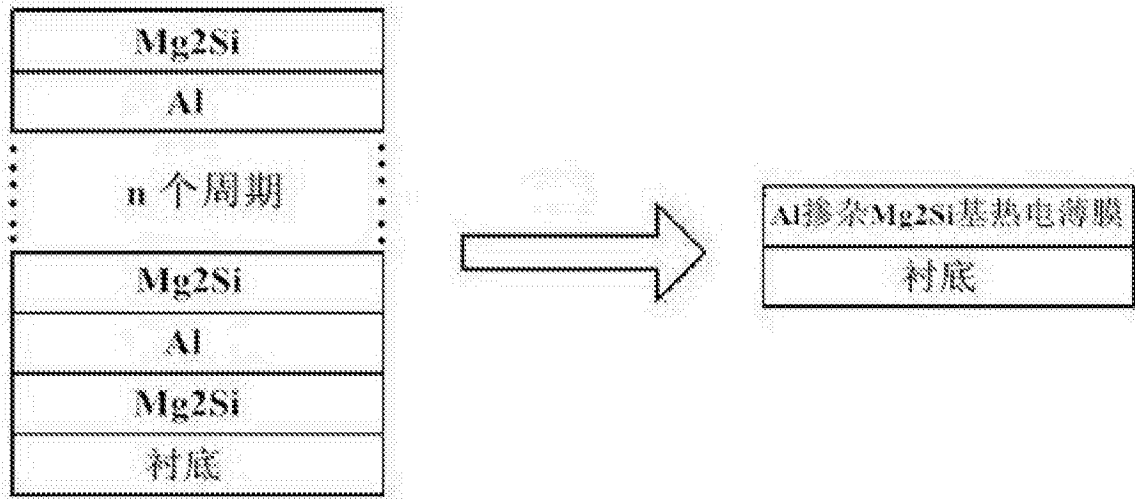


图1

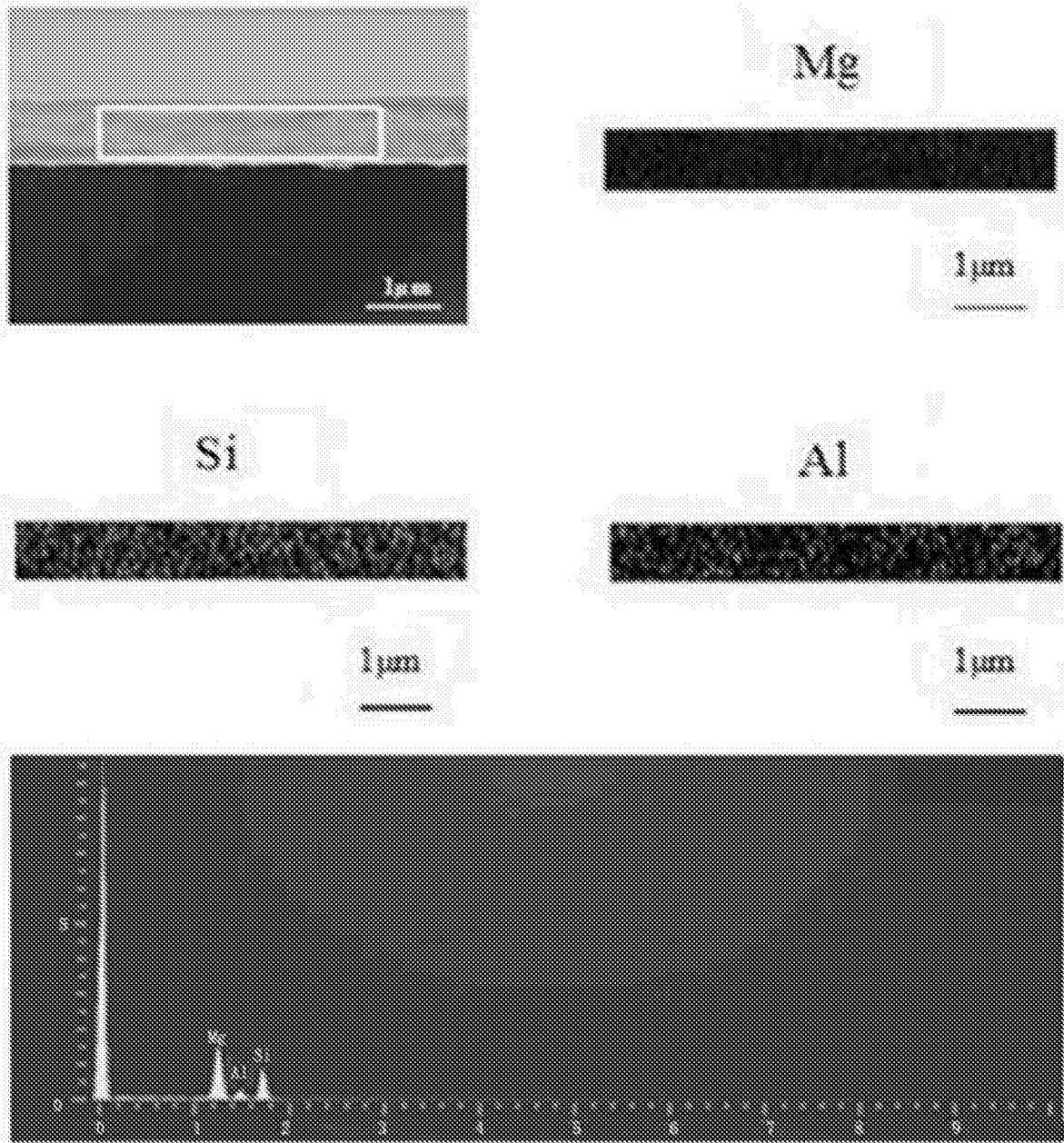


图2