

Si 掺杂 B₄C 半导体的热电性能*

蔡克峰 南策文 李世元

(武汉工业大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘要 本文探讨了掺 Si 对 B₄C 半导体的热电性能(包括电导率、热导率及 Seebeck 系数)及显微结构的影响,应用小极化子跃迁机制,讨论了 Si 掺杂 B₄C 半导体的传输行为

PACC: 8160C, 7215J

1 引言

碳化硼具有硬度高、弹性模量高、熔点高、密度低以及很强的中子俘获能力,常被用作耐磨件、防弹装甲及反应堆控制棒。此外,它具有异常大的 Seebeck 系数、很低的热导率、高的电导率和很好的高温稳定性,被认为是最具潜力的高温热电材料之一^[1]。近来,有关碳化硼-B_xC(*x* 可在 4~10.4 之间变化而不改变其单相结构)热电性能的研究报道已有较多。其中,最具代表性的是 Wood 等^[2]探讨了室温至 1273K 碳含量对 B_xC 的 Seebeck 系数及电导率的影响,并且提出了 B_xC 中的小极化子传导机理。随后,他们^[3]又研究了 B_xC 的热导率与温度的关系(室温至 1300K),并认为 B₉C 具有最好的热电性能(1273K 时热电品质因子为 $0.5 \times 10^{-3}/K$),而 Bouchacout 等^[4]也研究了 B_xC 的热电性能,认为 B_{6.5}C 具有最好的热电性能(1250K 时热电品质因子为 $0.85 \times 10^{-3}/K$)。上述研究都表明 B₄C(缺 B)的热电性能远不及富 B 的 B_xC。

至今有关 B_xC 的研究都主要集中在碳含量对其结构及热电性能的影响上,仅有的关于掺杂对其热电性能影响的研究包括:Wood^[5]曾做过 B₉C 中掺镁的工作;Aselage 等^[6]研究了掺磷对碳化硼电导率和 Seebeck 系数的影响,但都未见详细报道。另一方面,碳化硼的显微结构对其热电性能的影响也未见文献报道。本工作将研究掺 Si 对 B₄C 的显微结构及其热电性能的影响。

2 实验

采用市售 B₄C 粉(过 400 目筛),用硝酸除去金属杂质后真空烘干再与不同配比的分析

* 国家教委跨世纪优秀人才基金资助项目

蔡克峰 男,1964 年出生,副教授,从事无机非金属材料制备、显微结构及性能研究
南策文 男,1962 年出生,教授,从事材料物理及无机非均质材料的显微结构及性质模拟
1997-04-13 收到,1997-08-06 定稿

纯 Si 粉混合, 用无水乙醇作介质球磨 6h 后真空烘干. 混匀粉末在 A_r 气氛中热压烧结 (1760 °C, 35MPa, 60min), 得到 $\Phi 10\text{mm}$ 高约 5mm 的试样. 用排水法测定试样的密度, 用 X 射线衍射仪和扫描电镜及电子探针分析了试样的组成和显微结构.

室温至 1300K 的热导率采用激光脉冲法在 TC-3000 型热常数测定仪上测定, 其电导率用交流二端子法测定, 选用铂铑-铂热电偶测温, 铂丝作通电导线. 为保证良好接触, 样品在热压烧结时两端各加一石墨片 (约 1mm 厚), 使石墨片与样品粘结于一体, 在测试前石墨表面经抛光, 铂片紧贴石墨片, 铂丝与热电偶端均焊接于铂片上, 于管式炉中 A_r 气保护下测试. 电导率值从 0.2V 交流电正、反两方向通过样品所得电阻的平均值换算得到. 在测定试样电导率的同时, 测定其温差电动势, 样品两端的温差用微加热器控制在 5~10K 左右, Seebeck 系数值由样品两端在两次不同温差时产生的温差电动势求得.

3 结果

3.1 显微结构

掺 Si 量为 0, 0.8, 1.62 及 3.31at% 的各试样的相对密度分别为 70, 82, 87.7 和 92.3%, 相对密度随 Si 含量的增加而增大. 尽管试样的相对密度并不很高, 但可见 Si 对 B_4C 具显著的助烧作用, 在相对较低的温度下可促进 B_4C 陶瓷的致密化. 试样断面的扫描电镜观察也表明试样的密度随 Si 的掺入而提高 (如图 1 示, 见图版 D). 此外, 从图 1 可见, 不掺 Si 的试样其晶粒粗大而棱角分明, 含有很大的孔洞且晶粒之间粘结很少; 掺 Si 后, 晶粒明显减小且随掺 Si 量增加略呈减小趋势, 晶粒表面钝化, 晶粒之间粘结良好, 孔洞随 Si 掺量的增加而减少. X 射线衍射分析表明试样中只含单一的 B_4C 相, 只是掺 Si 后峰的位置略有偏移, 掺 Si 越多偏移越甚.

3.2 电导率(σ)

与不掺 Si 的 B_4C 一样, Si 掺杂 B_4C 的 σ 随温度的升高而增大 (如图 2 所示, 见图版 D), 且与温度的关系与 Wood 等得到的关于 B_4C 的结果: $\sigma \propto T^{-1} \exp(-E_h/kT)$ 相一致, 这表明 B_4C 掺 Si 后传导仍遵循极化子跃迁机制. 但不同于 Bouchacout 等得到的关于 B_4C 的结果: $\sigma \propto T^{-3/2} \exp(-E_h/kT)$. 从 σ 与温度之关系式可以求得掺 Si 量为 0, 0.8, 1.62 及 3.31at% 的各试样的跃迁激活能 E_h 分别约为 0.158, 0.140, 0.132 及 0.155eV, 相应的 σ 的指前因子分别约为 3.065×10^5 , 4.670×10^5 , 6.161×10^5 及 $4.409 \times 10^5 \text{K}/(\Omega \cdot \text{cm})$. E_h 随 Si 掺量的增加慢慢减少而后又增大; σ 的指前因子随 Si 掺量的增加而增大而后又减小.

3.3 Seebeck 系数(S)

图 3 (见图版 D) 为不同掺 Si 量试样的 S 与温度的关系图. 与 B_4C 一样, Si 掺杂的 B_4C 仍为 p 型半导体, S 在整个温区都为正值并随温度的升高而增大; S 随着 Si 掺量增加而增大, 在高掺杂时又下降.

3.4 热导率(K)

掺 0.8 和 1.62at% Si 二试样的 K 与温度的关系如图 4 示 (见图版 D). 与文献报道的有关 B_4C 的 K 与温度的关系一样, 掺 Si 的 B_4C 的 K 在温度低于 900K 时随温度升高而降低, 而高于 900K 后几乎不变. 随 Si 掺量的增加 K 降低, 在较高温度 (> 700K) 后, 二试样的 K 非常接近.

4 讨论

以上实验结果表明 B₄C 中掺 Si 对其显微结构及热电性能有很大影响。B₄C 一般需在很高的温度 (> 2100 °C) 下热压烧结。本工作中, 不掺 Si 的 B₄C 在 1760 °C 热压烧结, 只得到 70% 的相对密度, 而随着 Si 的掺入试样密度显著提高。这主要是掺 Si 试样在烧结时, Si 呈液相参与烧结。液相润湿 B₄C 晶界, 使得晶界容易滑移, 促进晶粒重排。

B₄C 中掺 Si 时, Si 原子将取代一部分 C 形成固溶体 B₁₂(C, B, Si)₃, 同时伴随 C 的解析^[7]。因此, 当 Si 掺量超过其在 B₄C 中的固溶度 (2050 °C 时 Si 在 B₄C 中的固溶度为 2.5at%^[7]) 时, 多余的 Si 可能与 C 反应生成 SiC 膜沉积在 B₄C 晶粒表面, 阻止 B₄C 的晶粒长大^[7]。因而, 随 Si 掺量增加, 试样内晶粒略有减小。

从图 2 有 $\sigma = T^{-1} \exp(-E_b/kT)$, 而据文献[8], 小极化子跃迁导致热激活的载流子迁移率 (μ) 与 $T^{-1} \exp(-E_b/kT)$ 成正比, 则由 $\sigma = nq\mu$ (n, q 分别为载流子浓度和电子电荷), 可见 σ 的指前因子与载流子的浓度成正比。从不同掺 Si 量试样的 σ 的指前因子值可知, 在掺 Si 量较低时, 随 Si 的掺入, 载流子浓度增加, 而掺量较高时 (3.31at%) 载流子浓度又降低, 因此, 试样的 σ 随 Si 的掺入而增大然后又减小。对于某一材料其 σ 除了由载流子浓度及其迁移率决定外, 还受其具体的显微结构影响, 如气孔的存在会降低 σ 。随 Si 的掺入, 试样密度增加, 气孔对 σ 的影响减弱。但当 Si 掺量太高 (如 3.31at%) 时, 部分 Si 进入 B₄C 晶格, 多余的 Si 以 SiC 膜的形式存在于 B₄C 晶粒表面, 形成低电导的阻挡层, 从而使得总的 σ 降低。掺 1.62at% Si 的试样的电子探针分析表明, 尚有极少量 Si 富集在 B₄C 颗粒表面, 显然掺 3.31at% Si 的试样中 SiC 的含量将更高 (但低于 X 射线衍射仪的检测下限), 所以掺 3.31at% Si 的试样其 σ 较低。

又据小极化子跃迁原理^[5], 碳化硼的 S 可表示为 $S = (T\Delta H + E_T)/qT$, 其中 ΔH 、 E_T 及 q 分别为材料的熵变化、平均振动能及电荷。随着 Si 的掺入, 由于 Si 与 C 之间化学性质的差异使得 Si 进入碳化硼晶格后, 晶格畸变, 体系无序度增加, 导致 ΔH 增加, 另外, E_T 与温度的平方成正比关系^[5], 所以 S 随温度升高而增大。而当掺杂浓度过高 (如 3.31at%), 体系含 SiC 晶界较多, 此时, S 为多相共同作用的结果, 而 SiC 的 S 小, 由此导致整体材料的 S 降低并改变了它与温度的关系。

在碳化硼体系中, 格子热导占主导, 电子热导可以忽略^[3]。正如上面所述, 随着 Si 的掺入, 晶体结构无序度增加, 声子受晶格散射增加, 因此, K 随 Si 掺量增加而下降。而温度升高, 晶格散射增加, 因此 K 随温度升高而下降。

品质因子 (Z) 是综合评价热电材料性能优劣的重要参数, 对单一材料 $Z = S^2\sigma/K$ 。正如以上结果所示, 掺 Si 的 B₄C 的 S 大且随温度的升高呈线性增大, 其 σ 较高且随温度升高而增大, 而其 K 较低且随温度升高而降低, 在高温时近似常数, 因此其品质因子和无量纲因子 (ZT) 随温度升高单调增大 (如图 5 所示, 见图版 D)。掺 1.62at% Si 的试样在 1200K 时的 Z 值达 $0.15 \times 10^{-3}/K$, 比文献[4]和[6]报道的纯 B₄C 在 1200K 时的 Z 值 (分别为 $0.03 \times 10^{-3}/K$ 及 $0.04 \times 10^{-3}/K$) 高很多, 可见掺 Si 对提高 B₄C 的热电性能很有好处。而如前面所述, 掺 1.62at% Si 的试样中 Si 仍有极少量富集, 因此如果进一步优化工艺参数, 优化掺 Si 量, 就可能进一步提高材料的热电性能。

5 结 论

- (1) 在 B_4C 中掺 Si 可以改善 B_4C 的烧结行为, 促使其致密化;
- (2) 掺适量 Si 对 B_4C 的热电性能的改善很有好处, 掺 Si 后使其 αS 增大, K 降低, 掺 1.62at% Si 试样的无量纲品质因子在 1200K 时达到 0.18 并呈继续上升趋势;
- (3) 由于富 B 的 $B_{3.5}C$ 比 B_4C 具有更好的热电性能, 因此, 富 B 的 $B_{3.5}C$ 掺 Si 可能会具有优异的热电性能

参 考 文 献

- [1] C. Wood, Prog Phys, 1988, **51**: 514.
- [2] C. Wood and D. Emin, Phys Rev. B, 1984, **28**: 4582.
- [3] C. Wood, D. Emin and P. E. Grey, Phys Rev. B, 1985, **31**: 6811.
- [4] M. Bouchacourt and F. Thevenot, J. Mater. Sci., 1985, **20**: 1237.
- [5] C. Wood, in: D. Emin, T. A selage, C. Beckel eds, Boron-Rich Solids, American Institute of Physics, New York, 1986, **140**: 362.
- [6] T. L. A selage, Mater. Res. Soc. Proc., 1991, **234**: 145.
- [7] R. Telle, in: R. Freer ed, The Physics and Chemistry of Carbides: Nitride and Borides, Kluwer, Dordrecht, 1990, 249.
- [8] D. Emin, Phys Today, 1982, **35**: 34.

Thermoelectric Properties of Si-Doped B_4C Semiconductor

Cai Kefeng, Nan Cewen, Li Shiyuan

(National Key Laboratory of Advanced Technology of Materials Compositing,
Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Received 13 April 1997, revised manuscript received 6 August 1997

Abstract The effect of doping Si in B_4C on the overall thermoelectric properties including electric conductivity, thermal conductivity and Seebeck coefficient as well as the microstructure of B_4C semiconductor is investigated. In terms of the small polaron hopping mechanism, the transport behavior of the Si-doped B_4C semiconductor is discussed.

PACC: 8160C, 7215J