

P型赝三元半导体掺Al块体热电材料的热电性能

李宏飞

哈尔滨师范大学物理与电子工程学院，黑龙江 哈尔滨

收稿日期：2024年1月25日；录用日期：2024年3月10日；发布日期：2024年3月18日

摘要

本文采用湿混热压法制备了P型赝三元半导体掺Al块体热电材料，研究结果表明，掺Al后，在材料中出现了较多的高导电区和高导热区，从而导致电导率和热导率增高；由于金属Al的高载流子浓度也会相应提高材料的整体载流子浓度，同时掺Al会引入更多的界面缺陷，从而引起载流子散射效应增强，散射因子的降低且载流子浓度的升高共同导致Seebeck系数的降低。

关键词

热电材料，P型赝三元半导体，铝

Thermoelectric Performance of P-Type Pseudoternary Semiconductor Doped with Al Bulk Thermoelectric Materials

Hongfei Li

School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin Heilongjiang

Received: Jan. 25th, 2024; accepted: Mar. 10th, 2024; published: Mar. 18th, 2024

Abstract

In this paper, the P-type pseudoternary semiconductor doped with Al block thermoelectric material is prepared by wet mixing hot pressing method. The results show that there are more high conductivity and high thermal conductivity regions in the material after mixing Al, which leads to the increase of electrical conductivity and thermal conductivity. Because the high carrier concentration of

metal Al will correspondingly increase the overall carrier concentration of the material, at the same time, Al doping will introduce more interface defects, which will lead to an enhanced carrier scattering effect. The decrease of scattering factor and the increase of carrier concentration together lead to the decrease of Seebeck coefficient.

Keywords

Thermoelectric Materials, P-Type Pseudoternary Semiconductor, Al

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着全球经济对高效、无污染能源转换的强劲需求, Bi_2Te_3 半导体作为最优异的室温热电材料取得了长足稳步的发展。 Bi_2Te_3 热电材料是半导体材料, 室温下具有良好的热电特性, 能够实现热能和电能的相互转化, 应用前景十分广阔。

Bi_2Te_3 基热电材料是目前室温下热电性能最好的热电材料之一[1]。大量文献报导, 通过优化制备工艺可改善 Bi_2Te_3 基热电材料载流子输运特性, 从而提高材料的热电优值。丁正[2]采用热压法制备了 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, 在热压温度为 440°C、压强为 50 MPa 和保压时间为 40 min 为最佳热压工艺。卢波辉等人[3]采用真空单轴热压法将 Bi_2Te_3 基合金粉末压制圆盘状试样, 实验发现, Seebeck 系数在 320~340 K 左右温度时达到最高值, 然后随温度的升高而下降, Seebeck 系数分别为 265 $\mu\text{V/K}$ (研磨粉)和 285 $\mu\text{V/K}$ (球磨粉), 高于区熔样品。热压方法[4]是提高材料力学特性的方法之一, 可提高 Bi_2Te_3 基热压合金的力学特性, 还能改善其多晶材料的热电性能。在物理化学反应及材料制备过程中, 温度和压力是两个重要的工艺参数。温度决定反应进行的速度, 而压力可改变物质内部原子间的距离、能带结构以及多晶材料的微观结构, 从而有效地改变材料的物理化学性质。同时, 铝具有良好的导电和导热性能[5], 有望提升热电性能, 且 P 型赝三元半导体掺铝热电复合材料未见报道。鉴于此, 本文采用湿混及热压烧结法制备了 P 型赝三元半导体掺 Al 块体热电材料样品, 分析了掺 Al 对材料热电性能的影响。

2. 实验

选用高纯度($\geq 99.99\%$) Te、Bi、Sb、Se 按照化学计量比称量出四种单质, 采用真空熔炼得到赝三元热电材料晶锭, 经粉碎研磨得到粉体, 图 1 为铝粉颗粒的形貌图谱, 通过金相显微镜可以观察到铝粉部分呈现椭球形以及不规则形状, 部分颗粒表面凸起, 同时一些略微较小的颗粒附着在较大颗粒的表面上。通过金相显微镜观察测量出铝粉(图 1)的粒径大小不一, 最小颗粒的粒径约为 0.02 mm, 最大颗粒的粒径约为 0.06 mm, 平均直径为 0.04 mm。浓度按照 5 wt% 湿混掺入平均直径为 0.04 mm 的铝粉, 以每份 6 g 称量的材料放入热压磨具中, 以硬脂酸钠丙酮溶液为退模剂[6], 使用 769YP-150F 型压片机在温度分别为 200°C 的条件下缓慢加压至 10 MPa 后保温保压 1 h, 得到 P 型赝三元半导体掺 Al 块体热电材料样品, 而后将混合粉体热压制备出 P 型赝三元半导体掺 Al 复合热电材料。

热电性能测试装置依据国家电子工业部标准自行搭建, 用于测量 P 型赝三元半导体掺 Al 块体热电材料样品的 Seebeck 系数、电导率和热导率。该实验采用 D/max-2600/PC 型 X 射线衍射仪, 分析 P 型赝三元半导体材料的微观结构。

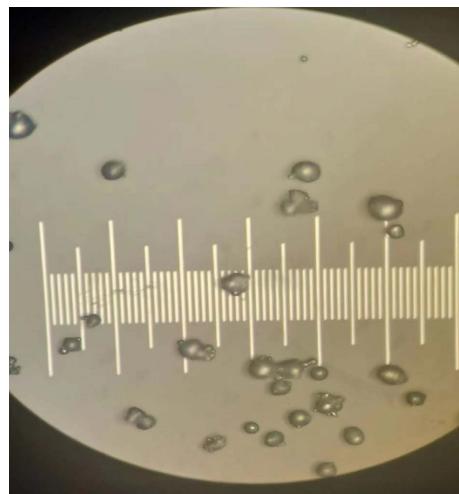


Figure 1. Morphology of aluminum powder particles

图 1. 铝粉颗粒的形貌图

3. 结果分析与讨论

3.1. XRD 分析

图 2 是掺 Al 前、后的 P 型赝三元半导体材料 XRD 图谱，其中图 2(a)是未掺 Al 的 P 型赝三元半导体材料的 XRD 图谱，图 2(b)是掺 Al 浓度为 5 wt% 的 P 型赝三元半导体掺 Al 复合材料的 XRD 图谱。由图 2 可知，Al 掺入前后衍射峰没有发生偏移，此外还有 Al 的单质峰出现，说明 Al 与 P 型赝三元半导体材料混合经热压成型后并没有化合，Al 依然以单质的形式存在。

粒径和孔径是固体材料中常用的两个参数，它们之间存在着密切的关系。这两个参数的关系主要取决于材料的孔隙度和孔径分布。在相同孔隙度的情况下，孔径越大，粒径一般越大；而在相同孔径分布的情况下，孔隙度越大，粒径一般越小。此外，粒径和孔径还对材料的物理和化学性质产生影响，比如材料的孔径大小和分布对其吸附性能、渗透性、热传导性能有重要作用。

通过 Debye-Scherrer (德拜 - 谢乐)公式计算出 P 型赝三元半导体材料以及掺入的铝粉的粉体粒度。Debye-Scherrer (德拜 - 谢乐)公式为 $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ ， D 为晶粒尺寸， K 为谢乐常数等于 0.94， λ 为 X 射线波长， β 代表 XRD 图谱中衍射峰的半峰宽， θ 为衍射角。通过上述公式可以计算出 P 型赝三元半导体材料在掺入浓度为 0 wt% 和 5 wt% 的粉体平均粒径为 28.35 μm ，掺入的铝粉的粉体粒度为 17.96 μm 。

3.2. Seebeck 系数分析

表 1 是掺 Al 前、后的 Seebeck 系数绝对值。由表 1 可知，掺 Al 后 Seebeck 系数略有降低。半导体材料的 Seebeck 系数表达式为 $S = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 \ln \frac{2(2m^*k_B T)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \right] = \frac{k_B}{e} (\gamma + C - 2 \ln n)$ ，其中 γ 表示散射因子， n 为载流子浓度， m^* 表示有效质量， k_B 为玻耳兹曼常数， h 为普朗克常数， e 为电子电量。由 Seebeck 系数表达式可知，材料的 Seebeck 系数与载流子浓度、散射因子有关。由于金属铝的高载流子浓度，掺 Al 后在材料中会产生很多高载流子浓度区域，从而整体上会提高材料的载流子浓度，同时材料内部也会出现大量的界面缺陷，从而增强载流子的散射效应。刘瑞雪等人 [6] 制备了 Al_2O_3 掺 N 型赝三元半导体材料，随着

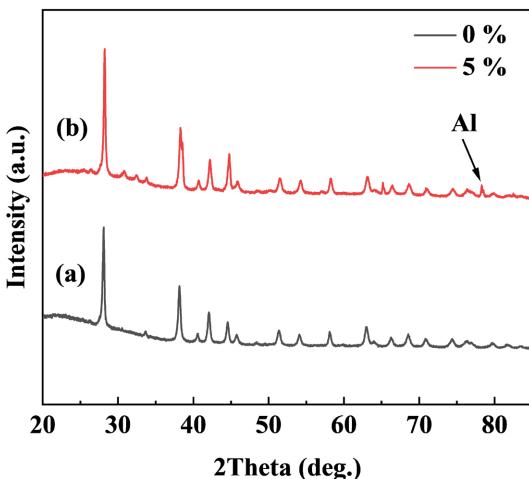


Figure 2. XRD pattern of P-type pseudoternary semiconductor doped with Al composite materials

图 2. P 型赝三元半导体掺 Al 复合材料的 XRD 图谱

掺入 Al_2O_3 浓度升高，当掺入浓度为 1 wt%~1.5 wt% 范围内时，Seebeck 系数下降，由于 Al_2O_3 是金属化合物，载流子浓度较低，导致 Seebeck 系数下降是因为散射因子降低。由于金属铝的高载流子浓度，载流子浓度的升高和散射的增强共同导致材料塞贝克系数的减小。

Table 1. Seebeck coefficient and conductivity before and after doping Al
表 1. 掺 Al 前、后的 Seebeck 系数和电导率

掺入浓度/wt%	0	5
Seebeck 系数/ $\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$	183	175.5

3.3. 电导率和热导率分析

表 2 是掺 Al 前、后的电导率和热导率。由表 2 可知，掺 Al 后材料的电导率和热导率均升高。

材料的电导率表示为 $\sigma = ne\mu$ ，其中 n 为载流子浓度， μ 为载流子迁移率。可见，热电材料的电导率由载流子浓度和载流子迁移率共同决定。掺 Al 后一方面会引起材料载流子浓度升高，同时产生的界面缺陷会使载流子的散射效应增强，此时载流子浓度占主导地位，最终导致电导率升高。吕途等人[7]制备了 Co 掺杂 N 型 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_3$ ，随着 Co 掺杂浓度的增大，材料的电导率先升高后降低。由于铝和钴均是金属，均具有较高的载流子浓度，掺后均会导致载流子浓度升高而使电导率升高。

半导体材料的热导率包括载流子热导率和晶格热导率即 $\kappa = \kappa_e + \kappa_p = L\sigma T + \frac{1}{3}C_V v l$ ，其中 κ_e 为载流子热导率， κ_p 为晶格热导率， σ 为电导率， T 为室温，等于 300 K， L 是洛伦兹常数，等于 $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega\cdot\text{K}^{-2}$ 。洛伦兹系数在室温下与温度无关，只有在低温下才随温度变化。使用电导率和热导率数据可以计算得到电子热导率，进而确定晶格热导率，具体数值如表 2 所列。由表 2 数据可知，当掺 Al 浓度为 5 wt% 时，热导率达到 $0.413 \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ，载流子热导率增高，晶格热导率略微降低。载流子热导率升高主要是掺 Al 后电导率的提高导致的，而晶格热导率是由掺 Al 后材料的热容、声子平均运动速度和自由程决定的。

成泓宣等人[8]制备了 N 型赝三元半导体掺 Sn 复合材料，随着掺 Sn 浓度的增大，导致载流子浓度增大，材料热导率升高。本文制备的 P 型赝三元半导体掺 Al 复合材料热导率同样升高，产生原因均是由于内部电子浓度增高，进而导致电导率增大，从而使载流子热导率增大；同时，引入一定数量的晶界使声

子的散射效应增强，从而导致晶格热导率产生小幅度下降。因为载流子热导率较大幅度提高而晶格热导率则小幅度下降，从而材料总的热导率呈现逐渐增大的趋势。

Table 2. Thermal conductivity of different doping concentrations
表 2. 不同掺入浓度的热导率

掺入浓度/wt%	0	5
电导率/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	347.26	430.59
总热导率/ $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0.364	0.413
载流子热导率/ $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0.254	0.320
晶格热导率/ $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$	0.110	0.093

3.4. Z 值分析

表 3 是不同掺入浓度下的 Z 值，由表 3 可知，掺 Al 后复合热压材料的 Z 值略微升高。由热电优值表达式 $z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}$ 可知， Z 值的大小受到 Seebeck 系数、电导率和热导率的共同影响，三者相互制约。潘春光 [9] 制备了 Gd 掺杂 P 型赝三元半导体致冷材料，随着 Gd 掺入浓度的升高，在掺杂浓度处于 0 wt% 到 1.5 wt% 范围内时，电导率和 Seebeck 系数增大导致 ZT 值呈增大的趋势。本文中金属铝掺杂 P 型赝三元半导体材料能够提高其载流子浓度，使得掺杂 P 型赝三元半导体材料的 Seebeck 系数降低，电导率和热导率升高，最终导致 Z 值的略微升高。

Table 3. Z values before and after doping Al
表 3. 掺 Al 前、后的 Z 值

掺入浓度/wt%	0	5
Z 值/ $\times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	3.195	3.211

4. 结论

本文采用湿混热压法制备了 P 型赝三元半导体掺 Al 块体热电材料，XRD 结果表明，Al 并未与 P 型赝三元半导体化合，仍以单质的形式存在。热电性能测试表明，掺 Al 后，Seebeck 系数降低是由于金属铝的高载流子浓度，同时掺入铝产生大量晶界，散射效应增强，散射因子降低。电导率有所提高的主要原因是掺铝后载流子浓度升高；热导率升高的主要原因是载流子浓度升高，进而使电导率增大，导致载流子热导率升高，且掺 Al 后材料的 Z 值升高。本文中赝三元材料热电优值的变化是由塞贝克系数、电导率和热导率共同决定的。

参考文献

- [1] Yamashita, O., Tomiyoshi, S. and Makita, K. (2003) Bismuth Telluride Compounds with High Thermoelectric Figures of Merit. *Journal of Applied Physics*, **93**, 368-374. <https://doi.org/10.1063/1.1525400>
- [2] 丁正. Bi_2Te_3 基热电材料的热压法制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2011: 27-32.
- [3] 卢波辉, 赵新兵, 倪华良. 热压法制备 Bi_2Te_3 基热电材料的组织与性能[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(3): 13-16.
- [4] Yang, J.Y., Aizawa, T., Yamamoto, A. and Ohta, T. (2000) Thermoelectric Properties of N-Type $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ Prepared by Bulk Mechanical Alloying and Hot Pressing. *Journal of Alloys & Compounds*, **312**, 326-330. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)01159-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)01159-2)

- [5] 王珏翎, 宋少伟. Al 掺杂 $\text{Bi}_2\text{Te}_{(2.7)}\text{Se}_{(0.3)}$ 合金的热电性能[J]. 金属热处理, 2014, 39(11): 52-55.
- [6] 刘瑞雪, 胡建民. Al_2O_3 掺杂 N 型赝三元半导体复合材料的微观结构与热电性能[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2022, 38(1): 44-47.
- [7] 吕途. SnTe 和 Bi_2Te_3 基热电材料的性能优化研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2021: 5-6.
- [8] 成泓宣, 胡建民. N 型赝三元半导体掺 Sn 复合材料的微观结构与热电性能[J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 2023, 39(2):54-56.
- [9] 潘春光. P 型 Gd 掺杂赝三元半导体致冷材料的微观结构与热电性能[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2021: 39-40..