

B 掺杂 p 型 SiGe 合金的制备与热电性能表征

王月月¹, 胡美华¹, 毕宁², 韩鹏举¹, 周绪彪¹, 李尚升¹

(1. 河南理工大学 材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

(2. 河南理工大学 化学化工学院, 河南 焦作 454003)

摘要: 以一定化学计量比均匀混合的 Si、Ge、B 混合粉末为原材料, 使用放电等离子烧结(SPS)一步法合金化制备了 p 型 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金热电材料, 并对样品的组成、微观形貌、热电性能进行了表征与分析。结果表明, 放电等离子烧结过程实现原位合金化并烧结为块体材料。随着 B 掺杂量的增加, 电导率明显提升, 热导率显著下降, 当温度为 950 K 时, 热导率为 1.79 W/(m·K)。在 1050 K 时, ZT 值达到了 0.899。球磨和掺杂的协同作用使得 SiGe 合金基体内产生不同类型的缺陷特征而散射不同波长的声子, 导致硅锗合金热导率的降低。

关键词: 热电材料; 硅锗合金; 放电等离子烧结; 热导率

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-2942-05

热电材料是一种可将热能和电能之间相互转换的功能材料, 在温差发电和通电制冷方面都有非常广阔的应用前景^[1,2]。热电材料的转化效率由无量纲热电优值 ZT 值衡量, $ZT=S^2\sigma T/\kappa$, S 是 Seebeck 系数, σ 是电导率, κ 是由载流子热导率(κ_E)和晶格热导率(κ_L)贡献的总热导率^[3-8]。SiGe 合金由于在高温下化学稳定, 机械强度高, 是一种重要的高温热电材料, 现主要应用于深空探测器等的温差发电领域。自 20 世纪 60 年代以来, SiGe 合金被用于星际任务的放射性同位素热电发电机(RTG)^[9]。

p 型 SiGe 合金由于空穴由低能级到高能级运动, 表现出较低的空穴迁移率, 所以相对于 n 型的 SiGe 合金, p 型 SiGe 合金 ZT 值提高具有更大的难度。最早研究和报道的 p 型 SiGe 合金的 ZT 值在 1073 K 时仅为 0.5^[10]。为提高 p 型 SiGe 合金 ZT 值一般从以下两方面入手: 一是通过减小晶粒尺寸增加 SiGe 合金晶界的数量, 从而增加声子散射降低热导率^[11]。二是采用掺杂引入一个价态相似的外来原子, 引入点缺陷产生的局域畸变在不会明显散射载流子情况下, 强烈散射声子, 进而来调控材料的载流子浓度和费米能级^[9]。G. Chen 和 B. Yu 等通过掺杂手段调控热电性能, SiGe 合金材料 ZT 值得到显著提高^[12]。但是, 在制备纳米粒度的 SiGe 合金的过程中发现, 当晶粒尺寸减小到微米以下时, 伴随着导热系数的降低, 电学性能也随之降低, 并且特别容易发生

氧化^[13]。同时导致较低的 Seebeck 系数和电导率, 使得 ZT 值没有得到明显的提高。

本实验为了避免因传统高能球磨晶粒尺寸减小而引起的 SiGe 合金容易氧化导致的导热系数和电学性能同时降低问题, 使用放电等离子烧结(SPS)系统, 一步法合金化制备了 p 型 SiGe 合金热电材料, 并对样品的组成、微观形貌和热电性能进行了表征与分析。

1 实验

以 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0, \text{at}\%)$ 计量比将称量 Si 粉(99.99%)、Ge 粉(99.99%)、B 粉(99.9%)放入玛瑙球磨罐, 球料比为 15:1, 无水乙醇为球磨介质, 通入高纯度氩气为保护气体, 放置于行星球磨机中以 300 r/min 的速度持续球磨 10 h。球磨后的粉末经干燥后放入石墨模具中, 使用放电等离子烧结(SPS)系统进行烧结, 烧结压力 40 MPa、烧结温度 1423 K、保温时间 10 min、真空度 <10 Pa, 得到致密块体。

烧结后的样品在 1073 K 温度和氩气保护下退火 10 h, 然后抛光进行热电性能测试。另外, 将部分样品粉碎成粉末, 进行相组成和显微结构测试。利用 X 射线衍射仪(XRD, SmartLab, Japan)和透射电子显微镜(TEM, Titan G260-300, America)表征样品的组成和微观结构。使用热电材料电学测试系统(CTA-3, Cryoall, China)表征室温至 1050 K 温度范围内的电阻率和 Seebeck 系数。使用激光导热仪(LFA457,

收稿日期: 2021-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(52072113)

作者简介: 王月月, 女, 1996 年生, 硕士生, 河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454003, E-mail: 212006020050@home.hpu.edu.cn

Netzsch, Germany)测量样品的热扩散系数 D , 并采用公式: $\kappa=DC_p\rho$, 计算样品的热导率, κ 为样品热导率, C_p 为根据 Dulong-Petit 定律计算的比热容, ρ 是根据阿基米德原理测量的块体样品的实际密度。

2 结果与讨论

2.1 物相与微观结构分析

图 1 为球磨后的 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2$ 粉末和 SPS 烧结 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金样品的 XRD 图谱。使用 Williamson-Hall 方法, 根据 XRD 结果, 计算出的 SiGe 合金块体材料的颗粒平均尺寸在 80 nm 左右。球磨 10 h 后的 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2$ 粉末 XRD 图谱与 Si(PDF 卡片号: 27-1402)和 Ge(PDF 卡片号: 89-4895)衍射峰对应且峰宽较宽, 说明球磨过程没有导致 Si 与 Ge 元素的合金化, 这可能与原材料球磨过程中加入无水乙醇的湿磨方式有关。而烧结后的 XRD 图谱显示, Ge 的峰消失而 Si 的峰保留, 表明 SPS 快速烧结实现了 Si 和 Ge 的固相反应而合金化。同时, Si 的衍射峰发生了向小角度偏移现象, 表明 Ge 原子扩散到 Si 晶格, 形成 SiGe 合金晶格常数变大所致。另一方面, 相比于原材料粉末, 烧结块体的峰变高, 这可能是由于烧结过程中硅锗晶粒长大并结晶化程度提高。

图 2 是 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$ 合金粉末的 TEM 照片。从图 2a 可以看出不同尺寸且取向随机的晶体(晶面间距为 0.32 nm 晶面取向为(111)和晶面间距为 0.19 nm 晶面取向为(220)的晶体)和一些非晶区。表明硅锗基体主要由不同尺寸的晶体组成, 这些晶体相互之间取向随机, 其中以(111)面取向为主, 这可能是与在 SPS 烧

结过程中轴向加压和通电加热有关。从图 2b 可以看出一些微结构缺陷(图 2b 中标记为 A 的椭圆区域)及一些位错(图 2b 中标记为 B 的矩形区域)^[2], A 区域是偏离晶体理想周期性结构的原子排列的某些区域, 它的产生可能归因于这些区域中 Si、Ge 以及 B 原子的随机配位导致规则晶格结构上产生微观的晶体缺陷, 在球磨的持续时间延长以及 SPS 过程中这些粉末快速烧结而产生的^[14-17]。B 区域是原子尺寸的位错, 它的产生是由于原料粉末在球磨过程中产生的残余应变引起的晶格尺度的畸变。众所周知, SiGe 合金的微观原子尺度图像显示晶格中嵌入非晶相的缺陷特征区域和位错, 这些不同尺寸的缺陷特征都将有助于散射各种频率的声子以降低晶格热导率。

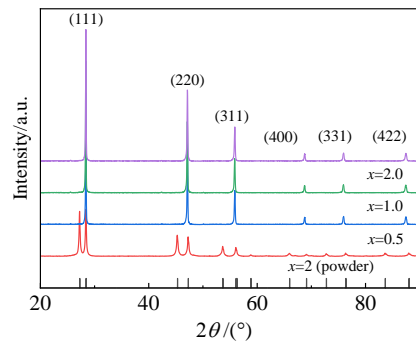


图 1 球磨后的 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2$ 粉末和 SPS 烧结后的 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x$ ($x=0.5, 1.0, 2.0$)合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2$ powder after ball milling and $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ alloys after SPS sintering

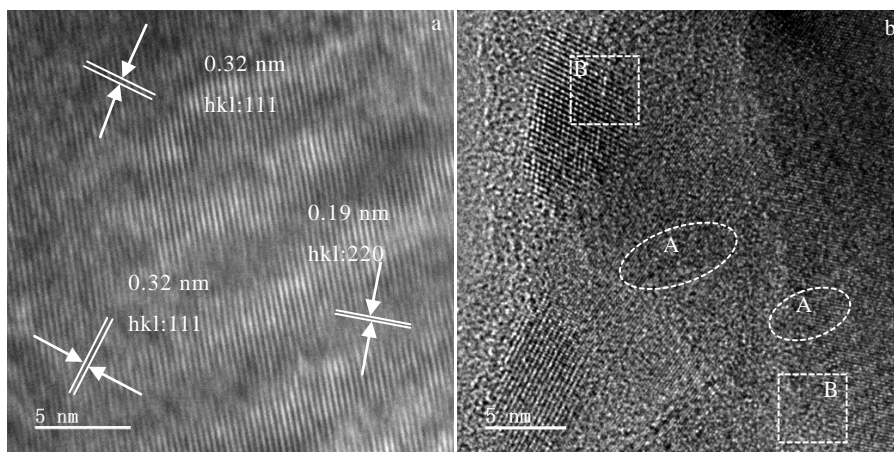


图 2 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$ 合金粉末 HRTEM 照片

Fig.2 HRTEM images of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$ alloy powder: (a) different crystal plane orientation and crystal plane spacing and (b) amorphous region (elliptical area A) and dislocation (rectangular area B)

2.2 热电性能表征

图 3a 为 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金热电材料的电导率随温度变化曲线。从图中可以看出，电导率随温度变化范围在 $0.261 \times 10^5 \sim 1.85 \times 10^5 \text{ S/m}$ ，随温度升高而下降，呈现为典型的金属导电行为，这与其他报道的研究类似^[17, 18]。电导率值比之前报道的 RTG 用到的 SiGe 合金^[2]和 Bathula 报道的高^[2]。对于电导率的增大可归因于本研究采用的混合粉末经过了 10 h 的球磨，颗粒尺寸较小界面增大造成的。电导率 σ 与载流子浓度 n 成正比，所以 σ 随 n 的增大而增大。随着 B 的掺杂 n 是逐渐升高的(见表 1)，所以样品电导率上升。

图 3b 为 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金的 Seebeck 系数随温度变化曲线。从图中可以看出，在整个温度范围内所有样品的 Seebeck 系数的正值，表明该合金以空穴作为主要载流子、B 掺杂的 SiGe 合金为 p 型半导体。Seebeck 系数在测量温度范围内呈现出上升趋势，这与之前报道的硅锗合金 Seebeck 系数变化规律相似^[19]。该 SiGe 合金在 1050 K 温度下 Seebeck 系数约为 $230 \mu\text{V/K}$ ，比 RTG 报道值低约 5%，与 Bathula 报道的在 1173 K 时约为 $230 \mu\text{V/K}$ 相当^[2]。由热电基础理论可知，载流子浓度与 Seebeck 系数成反比关系，因此掺杂后的 SiGe 合金其 Seebeck 系数随载流子浓度的增大而减小。随着 B 含量的增加，样品 Seebeck 系数减小。在本实验中对不同 B 掺杂样品可知，随着 B 掺杂增大载流子浓度增大所以 Seebeck 系数呈下降趋势。

图 3c 显示 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 样品的热电功率因子($S^2\sigma$) 随温度变化曲线。样品的功率因子($S^2\sigma$)随温度升高呈上升趋势且在 900 K 时有下降趋势，这主要是因为 SiGe 合金的本征激发。随 B 浓度的升高，功率因子逐渐增大， $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2$ 在 1050 K 获得的最大功率因子为 $2.16 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ ，和 Bathula

报道的 1173 K 时约为 $2.05 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 相差不大^[2]。

图 4 为 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 的热导率随温度变化曲线。总热导率 κ 由两部分组成：电子热导率(κ_E)和晶格热导率(κ_L)。电子导热系数可以根据 Wiedemann-Franz 定律估算： $\kappa_E = L\sigma T$ ， $L = 1.5 + e^{\Lambda}[-|S|/116]$ ^[20]， $\kappa_L = \kappa - L\sigma T$ ^[20]。从图中可以看出，SiGe 合金样品的热导率随着温度的升高而逐渐降低，这主要是因为低温下是合金化散射和电声作用占主导地位，温度升高晶格的振动增强，对声子的散射作用增强，声子 U 散射过程占主导地位。对比不同 B 掺杂样品可知， $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_{0.5}$ 的热导率最低，在 950 K 时，约为 $1.79 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ，该值比 Bathula 报道在 1173 K 的约 $2.04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 降低约 12%^[2]。由图 4 可知，SiGe 合金中对热导率的贡献主要来自于晶格热导率(κ_L)，其中晶格热导率(κ_L)又由声子贡献^[2]。一般说，声子具有较大的波长谱，不同波长对有效热传导的贡献不同。在 SiGe 合金中，短波长声子可由合金化形成的点缺陷(杂质原子)以及在球磨过程中形成的位错散射^[21]，中波长声子可由大量的纳米结构界面和孤立的非晶区散射^[22]。通过 TEM 分析可以看出， $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$ 有不同类型的缺陷及一些非晶区，这些都将散射声子降低热导率。随着 B 掺杂的增加载流子浓度是逐渐升高的，迁移率先升高后降低。这主要是因为随着 B 含量的增加使得 SiGe 合金中的载流子数目增多，表现出随着温度而激发的更高的迁移率。但是，随着 B 含量的增加晶体缺陷浓度也随之增加，晶格畸变和位错增多。晶格缺陷形成散射中心，随着温度的升高，载流子发生散射迁移率反而会降低，如表 1 所示。这从侧面证明了 B 掺杂增加了晶格畸变和位错使得对声子散射增强，表现出来的晶格热导率随着 B 掺杂量的增加是先下降后上升的。另一方面，晶粒细化使得晶粒尺寸降低，晶界数目增加，进

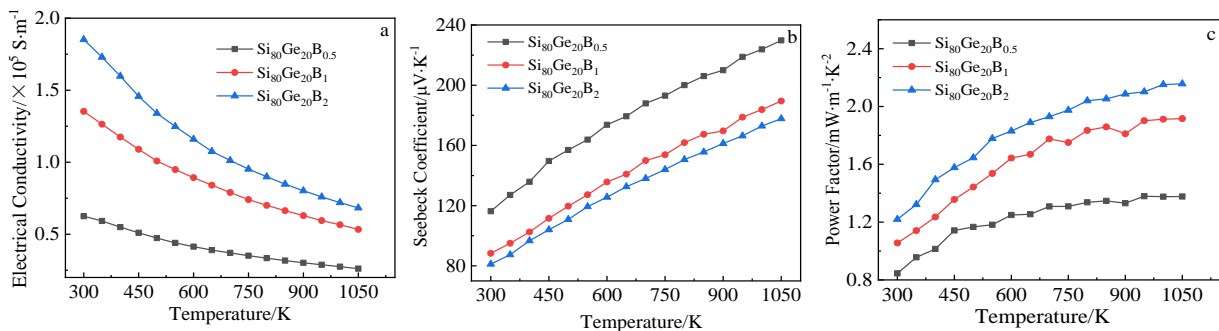


图 3 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金在不同温度下的电导率、Seebeck 系数和功率因子

Fig.3 Conductivity (a), Seebeck coefficient (b), power factor (c) of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ alloys at different temperatures

表 1 SiGe 合金热电材料的 Hall 效应测试结果

Table 1 Hall effect test results of SiGe alloy thermoelectric materials

Alloy	Carrier concentration, $n/\times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	Mobility/ $\text{cm}^2 (\text{V s})^{-1}$	Hall coefficient/ $\text{m}^3 \cdot \text{C}^{-1}$
$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_{0.5}$	2.9144	39.395	0.02142
$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$	3.5105	75.321	0.01778
$\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_2$	8.8376	8.2385	0.00706

而增加了晶界对声子的散射, 降低了材料的晶格热导率。最终晶粒尺寸的减小以及原子、纳米和中尺度缺陷在宽波长范围内对声子的大量散射使得热导率降低。

2.3 ZT 值

图 5 为 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 试样的 ZT 值随温度变化曲线。可以看出 ZT 值随着温度升高逐渐升高。结果表明掺杂 B 和不掺杂 B($\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ 在 1073 K 时 ZT 值约为 0.48)^[19] 相比, 掺杂 B 对 ZT 值的提高是显著的。SiGe 合金的这些变化和 ZT 值的提高主要归因于温度相关变量, 如功率因子($S^2\sigma$)和热导率 κ 。这些变量取决于各种关键和可调整的因素, 如化学梯

度、晶体缺陷浓度(如晶格失配)、B 的非本征掺杂引起的位错以及相应的载流子浓度。除此之外, 微晶尺寸也是显著的因素, 它们对硅锗合金中的带隙也有显著的影响, 从而影响实现更高的 ZT 的传输现象^[23, 24]。在本实验中 ZT 值的升高主要是因为 B 的非本征掺杂引起的位错和相应的载流子浓度的增加以及晶粒尺寸的减小使得对声子的大量散射, 使得热导率降低。但是随着 B 掺杂量的增加对 ZT 值的提高不是很明显, 样品 ZT 值都比较接近。 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$ 的 ZT 值在 1050 K 最高为 0.899, 比 RTG 参考值(1073 K 时 ZT 值为 0.5)高约 76%。

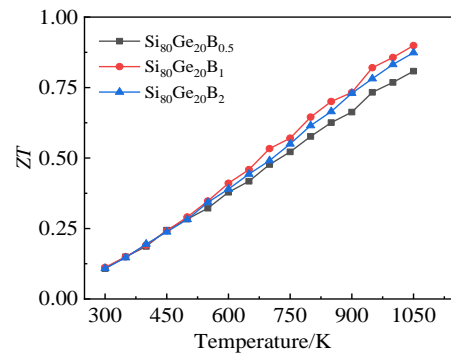


图 5 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金在不同温度下的 ZT 值
Fig.5 ZT values of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ alloys at different temperatures

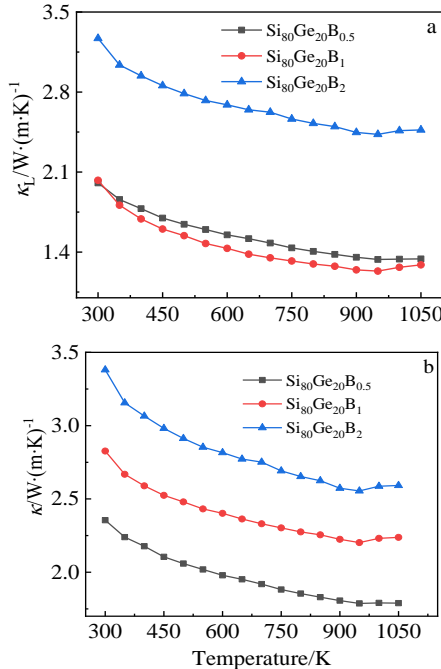


图 4 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 合金在不同温度下的晶格热导率和总热导率

Fig.4 Lattice thermal conductivity (a) and total thermal conductivity (b) of $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ alloys at different temperatures

3 结论

1) 通过球磨制得 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 粉末, 结合放电等离子烧结 (SPS) 一步法合成 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_x(x=0.5, 1.0, 2.0)$ 系列合金, 机械球磨和放电等离子烧结 (SPS) 合金化可以在不影响电学性能的情况下使其热导率降低, 最终制得 $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_1$ 性能良好的 p 型热电材料。

2) $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}\text{B}_{0.5}$ 表现出优异的热导率, 在 950 K 时约为 1.79 W/(m·K), 该值比 Bathula 报道的 1173 K 的约 2.04 W/(m·K)^[2] 降低约 12%。

参考文献 References

[1] Wongprakarn S, Pinitsoontorn S, Tanusilp S A *et al. Materials Science in Semiconductor Processing*[J], 2018, 88: 239
 [2] Bathula S, Jayasimhadri M, Gahtori B *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(29): 12 474
 [3] Hao Q, Xu D, Lu N *et al. Physical Review B*[J], 2016,

- 93(20): 205 206
- [4] Ahmad S, Basu R, Sarkar P *et al. Materialia*[J], 2018, 4: 147
- [5] Adachi M, Hirose K, Yamamoto Y *et al. SEI Technical Review*[J], 2020, 90: 91
- [6] Yang Mingjie(杨明杰), Ma Zhengqing(马正青), Wang Shiye(王诗野) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(11): 3854
- [7] Liu Hongquan(刘洪权), Chu Zhiying(楚志颖), Cui Hongzhi(崔洪芝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(3): 1013
- [8] Gong Xiaozhong(龚晓钟), Wu Zhenxing(吴振兴), Liu Zhengkai(刘正楷) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(12): 2490
- [9] Vining C B, Laskow W, Hanson J O *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(8): 4333
- [10] Dismukes J P, Ekstrom L, Steigmeier E F *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1964, 35(10): 2899
- [11] Garg J, Bonini N, Kozinsky B *et al. Phys Rev Lett*[J], 2011, 106(4): 045 901
- [12] Zebarjadi M, Joshi G, Zhu G *et al. Nano Lett*[J], 2011, 11(6): 2225
- [13] Rowe D M, Fu L W, Williams S *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1993, 73(9): 4683
- [14] Bathula S, Anandani R C, Dhar A *et al. Materials Science and Engineering*[J], 2012, 545: 97
- [15] Kuo C H, Hwang C S, Jeng M S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 496(1-2): 687
- [16] Poudel B, Hao Q, Ma Y *et al. Science*[J], 2008, 320(5876): 634
- [17] Bathula S, Jayasimhadri M, Singh N *et al. Applied Physics Letters*[J], 2012, 101(21): 213 902
- [18] Murugasami R, Vivekanandhan P, Kumaran S *et al. Scripta Materialia*[J], 2018, 143: 35
- [19] Murugasami R, Vivekanandhan P, Kumaran S *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 773: 752
- [20] De Boor J, Muller E. *Rev Sci Instrum*[J], 2013, 84(6): 065 102
- [21] Murugasami R, Vivekanandhan P, Kumaran S *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2019, 118: 110 483
- [22] Mingo N, Hauser D, Kobayashi N P *et al. Nano Lett*[J], 2009, 10: 711
- [23] Baker S P, Y Joo Qung-Chang, Knaub M P *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 10: 2199
- [24] Wan C, Wang Y, Wang N *et al. Science and Technology of Advanced Materials*[J], 2010, 11(4): 044 306

Preparation and Thermoelectric Properties of B-Doped p-Type SiGe Alloys

Wang Yueyue¹, Hu Meihua¹, Bi Ning², Han Pengju¹, Zhou Xubiao¹, Li Shangsheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

(2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: p-type Si₈₀Ge₂₀B_x(x=0.5, 1.0, 2.0) alloys thermoelectric materials were prepared by one-step alloying method using Si, Ge and B powders as raw materials. The composition, microstructure and thermoelectric properties of the samples were characterized and analyzed. The results show that in-situ one-step alloying followed by spark plasma sintering can be realized and bulk materials can be obtained. With the increase of B doping content, the electrical conductivity increases significantly and the thermal conductivity decreases significantly. When the temperature is 950 K, the thermal conductivity is 1.79 W/(m·K). At 1050 K, ZT reaches the maximum value of 0.899. Due to the synergistic effect of ball milling and doping, different types of defects are produced in SiGe structure matrix, which result in scattering of different wavelengths of phonons, leading to the decrease of thermal conductivity of SiGe alloy.

Key words: thermoelectric materials; silicon germanium alloy; spark plasma sintering; thermal conductivity

Corresponding author: Hu Meihua, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, P. R. China, E-mail: humh@hpu.edu.cn