

文章编号: 1004-0609(2004)12-2055-05

B 掺杂 CoSi 的微观组织和单晶热电性能

周 扬, 李成川, 任维丽, 张澜庭, 吴建生

(上海交通大学 材料科学与工程学院 教育部高温材料及测试开放实验室, 上海 200030)

摘 要: 研究了掺杂 B 后 CoSi 化合物的微观组织及单晶的热电性能。结果表明: B 在 CoSi 中的最大固溶度为 0.4% (摩尔分数), CoSi 化合物的晶格常数随着 B 含量的增加线性减小, 当 B 含量达到其最大固溶度时晶格常数不再变化; 电弧熔炼制备的 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 材料具有很多空洞和裂纹, 单晶试样大大减少了组织上的缺陷; 掺杂 B 后 $\text{CoSi}_{0.995}\text{B}_{0.005}$ 单晶仍为 N 型传导, Seebeck 系数的绝对值增加, 电阻率下降, 热导率升高; 掺杂 B 后热电优值 (ZT) 增加。

关键词: B; 固溶; 晶格常数; CoSi 单晶; 热电性能

中图分类号: TB 3

文献标识码: A

Microstructure and single crystal's thermoelectric performance of B-doped CoSi

ZHOU Yang, LI Cheng-chuan, REN Wei-li, ZHANG Lan-ting, WU Jian-sheng

(Key Laboratory of Ministry of Education for High Temperature Materials and Testing,

School of Materials Science and Engineering,

Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: The microstructure and thermoelectric performance of B-doped binary compound cobalt monosilica were investigated. The results show that the solid solubility limit of B in CoSi is 0.4% (molar fraction). With the increase of the composition of B, the lattice parameter of CoSi linearly reduces and reaches a constant value when the content of B exceeds its solubility limit. There are lots of pores and flaws in $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ compounds prepared by arc melting, while defects in single crystal specimens are greatly reduced. B-doped CoSi single crystal shows N-type conduction. The substitution of B onto the Si sites causes an increase in the absolute value of Seebeck coefficient and the thermal conductivity, while the electrical resistivity decrease. The figure of merit (ZT) of B-doped CoSi single crystal slightly increases.

Key words: B; solid solution; lattice parameter; CoSi single crystal; thermoelectric performance

过渡族金属硅化物具有半导体或半金属性质, 因其熔点高、物理化学性能稳定、抗氧化性好、易于制备等优点而成为一类颇具应用前景的热电材料^[1, 2]。CoSi 是硅化物热电材料中的一种, 已经有不少关于它的报道^[3~8]。已有的研究指出, CoSi 化合物是一种 N 型半金属, 室温下 Seebeck 系数的绝

对值为 $83 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$, 载流子浓度约为 10^{20}cm^{-3} ^[9]。人们用 Ni、Fe 置换 CoSi 中 Co, 得到 $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ 和 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ 的固溶体, 发现 Ni 掺杂后 $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ 化合物仍为 n 型传导, 然而其热电性能降低。Fe 掺杂后, 随着掺杂量的增加, $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ 化合物从 N 型变为 P 型^[10]。本文作者用 B 置换 Si, 首先制备了

基金项目: 上海应用材料研究与发展基金资助项目(0317); 国家自然科学基金资助项目(50131030)

收稿日期: 2004-08-15; 修订日期: 2004-09-23

作者简介: 周 扬(1977-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 张澜庭, 副教授; 电话: 021-62932566; E-mail: lantingzh@sjtu.edu.cn

不同 B 含量的 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 化合物, 研究了 B 在 CoSi 中的最大固溶度以及 B 对 CoSi 化合物晶格常数的影响, 然后制备了 CoSi 和 $\text{CoSi}_{0.995}\text{B}_{0.005}$ 单晶, 报道了 B 掺杂 CoSi 单晶的热电性能。

1 实验

1.1 不同 B 含量的 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 化合物的制备

以高纯度的 Co (纯度 99.98%), Si (纯度 99.999%) 和 B (纯度 99.999%) 为起始原料, 分别按 B 含量 $x = 0, 0.003, 0.005, 0.008, 0.01, 0.02$ 6 种成分称量配比。将配好的原料在真空非自耗电弧炉中熔炼成纽扣锭, 为了保证成分均匀, 需反复熔炼 5 次以上, 每个纽扣锭约 30 g。铸锭在真空条件下经 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、24 h 均匀化退火处理后切取相关的试样, 进行微观组织观察 (Shimadzu EPMA-8705) 和 X 射线粉末衍射分析 ($\text{CrK}\alpha$)。

1.2 单晶的制备

制备了二元和 $x = 0.005$ 的 2 种 CoSi 化合物单晶。按设计成分配比的原料先经电弧熔炼制成直径约为 10 mm 的棒状多晶体, 然后使用光加热悬浮区熔装置 (Asgal FZ-20035WHV) 在流动氩气保护环境, 在无籽晶的情况下, 经颈缩工艺制备成单晶, 熔区移动速度约为 5 mm/h。背散射劳厄衍射证明经区熔后获得了单晶样品。

1.3 热电性能的测定

分别测量了试样的电阻率、塞贝克系数和热导率随温度的变化关系以及室温下的载流子浓度。使用 Toyo Technica 的 ResiTest8300 装置测定电阻率、霍尔系数和塞贝克系数。电阻率和霍尔系数采用 van der Pauw 方法测定, 载流子浓度 n 根据实测的霍尔系数 R_H 由 $n = 1/R_H e$ 计算得到。塞贝克系数测定时试样两端的温差为 3 K, 根据 Pt 标准试样的热电势校正测量温度范围内的系统误差。试样的热导率 κ 通过测定热扩散率 D 、比定压热容 c_p 和密度 d , 由公式 $\kappa = D \times c_p \times d$ 计算得到。使用交变量热法 (AC Calorimetry) 测定试样的热导率 (ULVAC Laser PIT), 用差分量热法 (DSC) 测量样品的比热, 用阿基米德排水法测定试样的密度。测量中的随机误差约为 5% ~ 10%。

2 结果与讨论

2.1 掺杂 B 后 CoSi 化合物的微观组织

图 1 所示为不同 B 含量 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 多晶试样的背散射电子像。从图中可以看出, $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 多晶试样含有较多裂纹和空洞。当 B 含量 $x \leq 0.008$ 时, 化合物为单相组织 (图 1(a)); 当 $x = 0.01$ 时, 试样中出现较多第二相, 如图 1(b) 中箭头所示, 能谱分析表明其成分 (摩尔分数) 为: Co67.15%, Si1.97%, B30.88%, 确定为 Co_2B 相。相应的基体成分为: Co47.88%, Si52.12%, 与名义成分基本一致。由此初步推断 B 在 CoSi 化合物中的最大固溶度为 $0.008 \leq x < 0.01$ 。

X 射线衍射分析表明: 当 $x \leq 0.008$ 时, 试样均为单相组织。图 2 所示为 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 试样的晶格

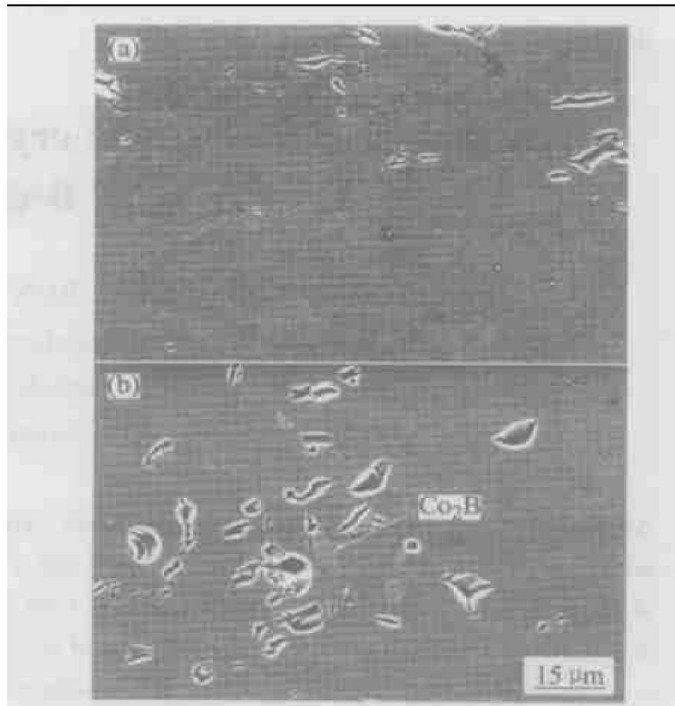


图 1 不同 B 含量的 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 试样的背散射电子像

Fig. 1 Back-scattered electron images of $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$

(a) $x = 0.008$; (b) $x = 0.01$

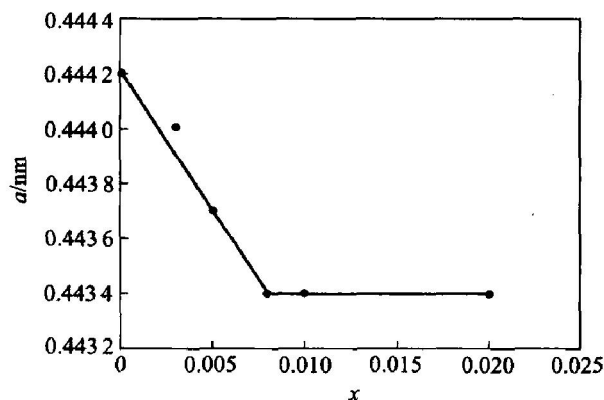


图 2 $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$ 化合物晶格常数 a 与 x 的关系

Fig. 2 Relationship between lattice parameter and B content of $\text{CoSi}_{1-x}\text{B}_x$

常数随 x 变化的关系曲线。当 $x < 0.008$ 时, 随着置换量的增加, 晶格常数线性减小, 这可能是由于 B^{3+} 半径(0.23 nm) 小于 Si^{4+} 的半径(0.26 nm); 当 $x = 0.008$ 时, 晶格常数减小到最低值; 当 x 继续增大时, 晶格常数不再变化。这说明当 $x = 0.008$ 时, B 在 CoSi 中的固溶量已经达到最大, 此时再增加 B 含量, 多余的 B 不再固溶, 形成第二相析出, 这和前面的分析结果相对应。可见 B 在 CoSi 化合物中的固溶度极限很低, 约为 $x = 0.008$, 即摩尔分数为 0.4%。

对于单晶, 微观分析结果表明, 制备的样品成分均匀, 完全消除了多晶材料组织中的裂纹、空洞和疏松等缺陷。

2.2 B 掺杂 CoSi 单晶的电性能

CoSi_{1-x}B_x 单晶各主要晶体学取向测试的电阻率变化趋势与晶体学取向基本无关, 显示各向同性的性质。室温下测得的 CoSi 单晶和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶的电阻率分别为 $1.76 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 和 $1.34 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, CoSi 单晶和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶试样的电阻率 ρ 随着温度的升高单调上升(图 3), 这是由于随着温度升高, 晶格热振动对载流子散射能力加强^[11], 试样呈半金属特征。与文献[9]中报道的二元 CoSi 的电阻率相比, CoSi 单晶的电阻率略高, 而掺杂的 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶的电阻率则与之相当(图 3), 试样的载流子浓度也没有明显差异。

图 4 所示为 CoSi 和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶试样 Seebeck 系数与温度的关系曲线。从图中可以看出:

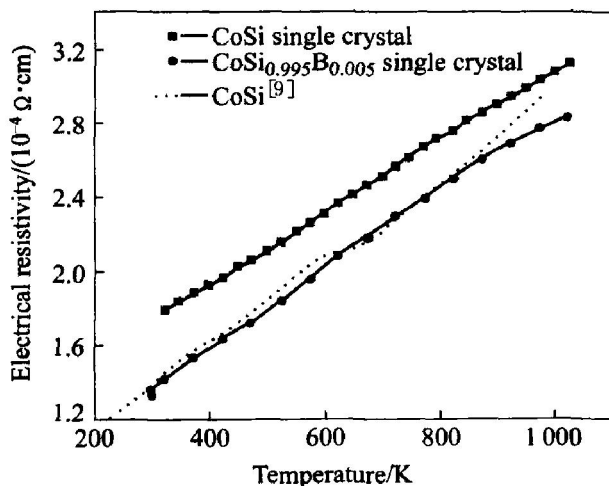


图 3 CoSi 单晶和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶电阻率与温度的关系

Fig. 3 Resistivity as a function of temperature for CoSi and CoSi_{0.995}B_{0.005} single crystals

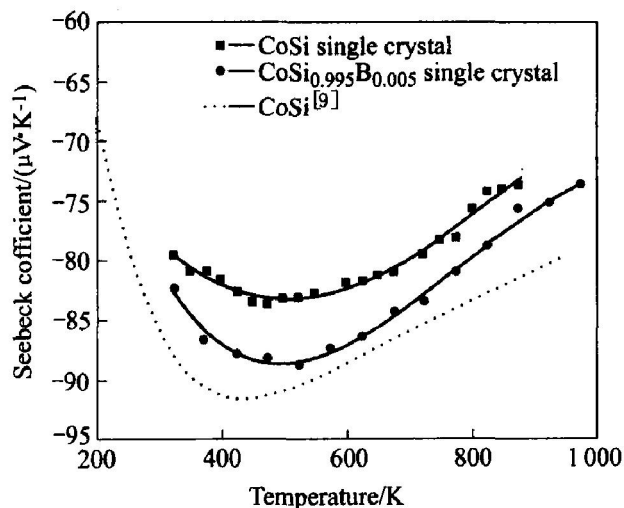


图 4 CoSi 单晶和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶 Seebeck 系数与温度的关系

Fig. 4 Seebeck coefficient as a function of temperature for CoSi and CoSi_{0.995}B_{0.005} single crystals

1) 在 300~1000 K 的温度范围内, CoSi 试样和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 试样的 Seebeck 系数均为负值, 说明掺杂前后试样均为 N 型传导, 与霍尔效应的测定一致; 2) 与二元 CoSi 相比, B 掺杂后材料的塞贝克系数绝对值有所增大, 但与文献[9]中的报道相比, 本实验中测得的塞贝克系数绝对值均偏小; 3) 掺杂前后试样塞贝克系数与温度的关系均呈先降后升的趋势, 试样塞贝克系数的峰值出现在 400~500 K 之间, 这与文献[9]报道的一致。半金属材料的传导特征是 2 种载流子(N 型和 P 型)共存。在低温下, 二元和 B 掺杂的 CoSi 中 N 型载流子占优势, 随着温度逐渐升高, 塞贝克系数的绝对值增加。当温度高于 400~500 K 后, P 型载流子在热激活的作用下增加^[12], 从而导致塞贝克系数的绝对值随着温度上升而减小。与二元 CoSi 相比, B 掺杂对塞贝克系数峰值对应的温度影响不大。

2.2 B 掺杂 CoSi 单晶的热传导

CoSi 和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶从室温到 473 K 时的热导率随着温度的升高而降低, 但温度越高, 下降幅度越小, 接近于与 $1/T$ 成正比的关系(图 5(a))。相对于二元 CoSi 单晶, B 掺杂后单晶的热导率升高。本实验测得的 CoSi 单晶的热导率比文献[9]中报道的热导率低。

化合物总的热导率可分为 2 部分: 载流子热导率和晶格热导率, $K = K_{\text{carrier}} + K_{\text{lattice}}^{13/}$ 。载流子热导率可通过 Wiedemann-Franz 法则 $K_{\text{carrier}} = L_0 T / \rho$ 计算得

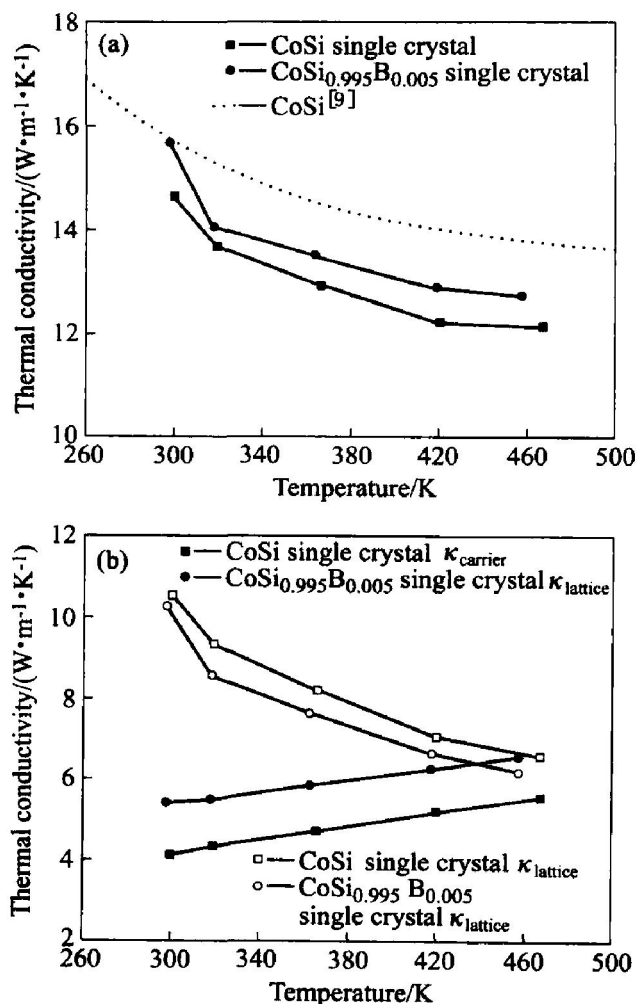


图 5 CoSi 单晶和 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶热导率 κ 与温度的关系

Fig. 5 Thermal conductivity for CoSi and CoSi_{0.995}B_{0.005} single crystals vs temperature (a) —Total; (b) —Carrier and lattice

到, 其中 L_0 是洛伦兹常数, 使用文献值 $2.44 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{deg}^{-2}$ ^[14], ρ 为实验测得的电阻率, T 为绝对温度。晶格热导率由总的热导率减去载流子热导率得到。图 5(b) 为计算得到的试样载流子热导率 κ_{carrier} 和晶格热导率 κ_{lattice} 与温度的关系曲线。室温下 CoSi 试样的晶格热导率为 $10.51 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 占总热导率的 71.7%; CoSi_{0.995}B_{0.005} 试样的晶格热导率为 $10.25 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 占总热导率的 65.4%, 可见试样的晶格热导率在总热导率中占主导地位。对比掺杂前后晶格热导率和载流子热导率的变化, 掺杂后试样的晶格热导率降低, 说明掺杂对增强晶格散射有一定作用, 但由于掺杂后引起载流子热导率升高, 因此总热导率有所升高。

2.4 B 掺杂 CoSi 单晶的 ZT 值

热电材料的效率是通过无量纲的热电优值 ZT

来评估的, $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ ^[15], 其中 S 为 Seebeck 系数。实验测得试样从室温到 473 K 的 ZT 值随着温度的升高呈增大的趋势, 在 473 K 时, CoSi 单晶获得 ZT 最大值约为 0.133, 比文献[9]中报道的偏低 (约为 0.161), 掺杂后 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶的 ZT 值有所增加, 约为 0.168。

3 结论

1) 对于 CoSi_{1-x}B_x 化合物, 当 $x \leq 0.008$ 时, 组织均为单相, 晶格常数随着 B 含量的增加而线性减小; 当 $x > 0.008$ 时, 出现第二相 Co₂B, 晶格常数不再变化。B 在 CoSi 化合物中的最大固溶度为 0.4% (摩尔分数)。单晶法制备的 CoSi 材料组织上的缺陷大大降低。

2) 与 CoSi 单晶相比较, 掺杂后 CoSi_{0.995}B_{0.005} 单晶仍为 n 型传导, Seebeck 系数的绝对值增加, 电阻率下降, 热导率升高。B 掺杂后单晶的 ZT 值升高。

REFERENCES

- [1] Lange H. Electronic properties of semiconducting silicides [J]. Phys Status Solidi B, 1997, 201(1): 3 - 65.
- [2] Moroni E G, Podloucky R, Hafner J. Supersoft transition metal silicides [J]. Phys Rev Lett, 1998, 81: 1969 - 1972.
- [3] Kim S W, Mishima Y, Choi D C. Effect of process conditions on the thermoelectric properties of CoSi [J]. Intermetallics, 2002, 10: 177 - 184.
- [4] Son J Y, Okazaki K, Mizokawa T, et al. Photomission study of the itinerant-electron helimagnet Fe_xCo_{1-x}Si [J]. Phys Rev B, 2003, 68: 134447-1 - 134447-4.
- [5] Oh S J, Allen J W, Lawrence J M. Electroscopy study of FeSi and CoSi [J]. Phys Rev B, 1987, 35: 2267 - 2272.
- [6] Barth M, Wei B, Herlach D M. Crystal growth in undercooled melts of the intermetallic compounds FeSi and CoSi [J]. Phys Rev B, 1995, 51: 3422 - 3428.
- [7] CAO Yu, YI Dan-qing, LU Bin, et al. Ternary alloying of Mo₅Si₃ with Zr, Ti, Co and V [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(5): 691 - 695.
- [8] Tan Z Q, Namavar F, Budnick J I, et al. Silicide formation and structural evolution in Fe⁻, Co⁻, and Ni⁻implanted silicon [J]. Phys Rev B, 1992, 46: 4077 - 4085.
- [9] Fedorov M I, Zaitsev V K. Semi-metals as materials for thermoelectric generators [A]. Rowe D M. CRC Handbook of Thermoelectrics [C]. Boca Raton: CRC Press,

1995. 321 - 328.
- [10] Asanabe S, Shinoda D, Sasaki Y. Semimetallic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Si}$ solid solutions[J]. Phys Rev, 1964, 134: A774 - A779.
- [11] YANG Lei, ZHANG Lar-ting, WU Jian-sheng. Synthesis of filled skutterudite compound $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ by spark plasma sintering and effect of porosity on thermoelectric properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364: 83 - 88.
- [12] Lue C S, Kuo Y K, Huang C L, et al. Hole-doping effect on the thermoelectric properties and electronic structure of CoSi[J]. Phys Rev B, 2004, 69: 125111-1 - 125111-5.
- [13] Khitun A, Balandin A, Wang K L, et al. Enhancement of the thermoelectric figure of merit of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ quantum wires due to spatial confinement of acoustic phonons [J]. Physica E, 2000, 8: 13 - 18.
- [14] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. Effect of partial void filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites [J]. Phys Rev B, 1998, 58: 164 - 170.
- [15] Mahan G D. Figure of merit for thermoelectrics[J]. J Appl Phys, 1989, 65(4): 1578 - 1583.

(编辑 李向群)