

文章编号: 1003-7837(2003)01-0034-03

半导体制冷材料的发展

高 远, 李杏英, 蒋玉思, 王求新

(广州有色金属研究院化工冶金研究室, 广东 广州 510651)

摘 要: 总结了目前二元固溶体、三元固溶体及一些新的半导体制冷材料的研究情况, 较全面地介绍了现今性能较好的半导体制冷器材料, 并简单总结了提高材料优值系数的方法。

关键词: 珀耳帖效应; 半导体制冷; 半导体材料; 优值系数

中图分类号: O738

文献标识码: A

热电制冷^[1,2]又称半导体制冷或温差电制冷。从1834年发现帕耳帖效应开始, 利用帕耳帖效应制造热电制冷器已经有一百多年的历史, 但由于当时半导体材料的热电性能差、效率低, 一直没得到实际应用。直到20世纪50年代, 随着热电性能较好的半导体材料的迅猛发展, 热电效应的效率大大提高, 才使热电发电和热电制冷进入工程实践领域。在国防、工业、农业、商业、医疗和日常生活等领域获得广泛应用。

与传统的制冷器相比, 热电制冷器有如下优点: (1) 结构简单, 无噪音、无磨损、无污染、可靠性高; (2) 制冷速度快, 控制灵活; (3) 热电堆可以任意排布、大小形状可变。尽管国内外半导体技术发展很快, 但仍然有许多问题亟待解决。受材料制约, 半导体制冷的制冷量有限, 所以不能完全代替传统的制冷技术, 只适合于要求产冷量小的领域。要使半导体制冷得到实际应用, 应提高热电材料的优值系数, 开发效率高的半导体制冷器件。

1 半导体制冷器材料的发展

目前, 热电制冷和机械制冷之间的差距很大, 要使热电制冷的经济性达到和机械压缩式制冷一样, 必须使优值系数 z 达到 $13 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 以上。为此, 世界各国的半导体制冷学者均将主要精力放在寻找新的半导体材料上, 力图通过提高新材料的热电性能促进半导体制冷器的应用和发展。

衡量半导体制冷器材料热电性能的优值系数 z 定义为^[3]:

$$z = \alpha^2 \sigma / k \quad (1)$$

式中, α 为材料的温差电动势率, σ 为电导率, k 为热导率(包括晶格热导率 k_p 和电子热导率 k_e)。它们不是独立的, 都是载流子浓度 n 和温度 T 的函数。随着载流子浓度的增大, 温差电动势率减小, 而电导率将增大。晶格热导率 k_p 与载流子浓度 n 基本无关, 电子热导率 k_e 则与 n 成正比。因此, 必须选取适当的载流子浓度 n , 使 $\frac{\alpha^2(1/n) \cdot \delta(n)}{k_p + k_e(n)}$ 达到最大。通常 n 值接近 10^{19}

收稿日期: 2002-06-03

作者简介: 高远 (1970-), 男, 安徽太和人, 工程师, 硕士。

cm^{-3} 时,材料的 z 最高。

在非简并的情况下,如果忽略载流子对热导的贡献,即忽略电子热导率时,可以得到最佳载流子浓度下的 z 满足:

$$z \propto \frac{\mu}{k_p} \sqrt{(m^0/m)^3} \quad (2)$$

式中, μ 为载流子迁移率, m^0 为载流子有效质量, m 为自由电子质量。要想得到较高的 z 值,必须使材料有较高的 μ/k_p 值。A. V. Ioffe 和 A. F. Ioffe 指出,在同族元素或同种类型的化合物中, k_p 随着平均原子量 A 的增长呈下降趋势。R. W. Keyes 通过试验推断出, $k_p T$ 与 $T_m^{3/2} \rho d^{2/3} A^{-7/6}$ 近似成比例,即与原子量 A 近似成反比^[3,5]。因此,应选取由重元素组成的化合物作为半导体制冷材料。

制冷器材料的另一个巨大发展是1956年A. F. Ioffe等提出的固溶体理论^[4],即利用同晶化合物形成类质同晶的固溶体。固溶体中由于掺入同晶化合物引入的等价置换原子而产生的短程畸变,使得声子散射增加,从而降低了 k_p ,而对 μ 的影响却很小,使 z 增大。Glan Slack将此归纳为“电子—晶体和声子—玻璃”。也就是说,好的热电材料应该具有晶体那样的高电导和玻璃那样的低热导。在长程有序的晶体中,电子以布洛赫波的方式运动。刚性离子实点阵不会使传导电子的运动发生偏转。电阻的产生来源于电子同杂质、晶格缺陷以及热声子的碰撞。因此,在完善的晶体中 σ 可以很大。

半导体的热导包含两方面:其一是由载流子(假定是电子)的定向运动引起的(k_e);其二是由声子平衡分布集团的定向运动而引起的(k_p)。根据维德曼—弗兰兹定律, $k_e \propto \sigma$ 。人们不可能要求 σ 大的同时,还要求 k_e 小。减小热导的潜力在于减小 k_p , k_p 与晶格的有序程度密切相关。在长程有序的晶体中,热阻只来源于三声子倒逆(umklapp)过程和缺陷、边界散射;在非晶态玻璃结构中,晶格无序大大限制了声子的平均自由程,从而添加了对声子的散射。因此,“声子—玻璃”的热导率 k 可以很低。

现在适用于半导体制冷的材料有很多种类,如 PbTe 、 ZnSe 、 SiGe 、 AgSbTe_2 及某些Ⅱ—Ⅴ族、Ⅲ—Ⅵ族、Ⅴ—Ⅵ族的化合物及固溶体。研究最多、应用最广的是掺杂二元、三元合金,p型及n型 Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 — Sb_2Se_3 准三元合金,它们在200~300 K普冷范围内热电性能优良,平均 z 值达 $3.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 左右,是各国半导体制冷器生产厂家的首选材料。

1.1 二元 Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 和 Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 固溶体

无掺杂的 Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 固溶体由于强烈的简并化效应,不能获得较高的 z 值,因此通常要掺杂一定量的Se或Te(施主杂质)来降低其受主浓度,优化其热电性能。在掺杂Se和Te 2种元素的情况下,都是当 Sb_2Te_3 摩尔配比为75%时,固溶体的 z 最大。其中Se过量时, z 值最大,约为 $3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$;Te过量时, z 值最大,约为 $3.1 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

300 K时n型有掺杂(AgI , CuBr , TeI_4)的 Bi_2Te_3 —7% Bi_2Se_3 固溶体的 z 最大可达 $3.0 \sim 3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。通过合适的掺杂虽可以增强材料的导电特性,提高材料的 z 值,但归根结蒂还是应该在本体物质上有所突破。20~200 K深、低冷范围内最好的材料是n型Bi—Sb合金,其 z 值可保持大于 $3.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 的水平,其中 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$ 在80 K时, z 的最大值是 $6.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

1.2 三元 Bi_2Te_3 — Sb_2Te_3 — Sb_2Se_3 固溶体

目前, z 值最高的三元固溶体n型材料是 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ — SbI_3 —doped,最大 z 值约为 $3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$; z 值最高的p型材料是 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{72}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{25}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_3$ —ex Te doped,其最大 z 值约为 $3.4 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。通过合适掺杂形成的p型及n型三元固溶体,其 k_p 与

二元固溶体的 k_p 相比仅有微弱减小,但 z 值却显著提高,特别是 n 型材料的 z 提高更显著。这主要是因为添加 Sb_2Se_3 后增大了材料的禁带宽度,从而提高了温差电动势。

1.3 其它合金材料^[4,6]

国外研究发现, $AgTiTe$ 材料具有很低的热导率($k=0.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$),如能通过合适的掺杂提高其载流子迁移率 μ 和电导率 σ ,将有可能得到较高的 z 值。 $Ag_{0.58}Cu_{0.29}Ti_{0.94}Te$ 四元合金是迄今为止所知的 z 值最高的 p 型材料,在 300 K 时其 z 值可以达到 $5.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$,但是制备该材料非常困难。基于“电子—晶体和声子—玻璃”理论, B. Sales 等^[6]研究了一类新型热电材料——填隙方钴矿锑化物(filled skutterudite antimonides),未填隙时,材料的化学式是 $CoSb_3$ (或 Co_4Sb_{12}),晶体中每个 Co_4Sb_{12} 结构单元包含一个尺寸较大的笼形孔洞。如果将稀土原子(如 La)填入笼形孔洞,则化学式变为 $LaCo_4Sb_{12}$ 。由于 La 原子处于相对宽松的空间内,其振幅也较大,于是,在 $LaCo_4Sb_{12}$ 中, Co_4Sb_{12} 刚性骨架为材料的高电导提供了基础,而稀土 La 在笼中的振动加强了对声子的散射——减小了材料的热导。 B. Sales 的研究成果朝着“电子—晶体和声子—玻璃”的方向迈出了第一步。

2 结 语

(1)开发新型材料。虽然目前研制出了一些 z 值较高的新材料,但由于制备工艺及加工成本等原因,工业化生产尚需时日,仍需进一步的研究。

(2)提高半导体制冷器材料 z 值的方法,除改善材料性能外,还应从材料最优化的物理原理和制造工艺两个方面着手。从物理原理方面来看,提高 z 值可以选择最佳载流子浓度、增加材料的禁带宽度、提高材料的 μ/k_p 值、改变材料的散射机构等,这些都可以通过合适的掺杂来实现;从制造工艺方面来看,可以采取降低材料的生长速率,合理选择退火温度和退火时间来提高 z 值。

参考文献:

- [1] 马乔矢. 半导体制冷技术的应用和发展[J]. 沈阳建筑工程学院学报, 1999, 15(1): 81—87.
- [2] 徐德胜. 半导体制冷与应用技术[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1999.
- [3] 宣向春, 王维扬. 半导体制冷材料的发展[J]. 低温与特气, 1997, (4): 11—17.
- [4] 戴闻. 热电材料研究又成热点[J]. 物理, 2000, 29(3): 187—189.
- [5] 龚定农. Te—Bi—Se 稀散元素化合物与半导体制冷材料的合成及应用研究[J]. 辽宁大学学报, 1999, (4): 363—369.
- [6] 宣向春, 王维扬. 半导体制冷器的进展[J]. 半导体技术, 1997, 24(1): 14—18.

Development of semiconductor refrigerating material

GAO Yuan, LI Xing-ying, JIANG Yu-si, WANG Qiu-xin

(Research Department of Chemical Engineering and Nonferrous Metallurgy, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In this paper, we overview the actuality of di-or tri-phase solid-solution alloy and some new semiconductor refrigerating materials, introduce the development history and present situation of semiconductor refrigerating materials, and summarize how to improve the figure of merit.

Key words: Peltier effect; semiconductor refrigerating; semiconductor material; figure of merit