

碲铜合金细线材料的微观结构与电性能关系研究

朱明彪, 徐恒雷, 张 萱

(江西康成特导新材股份有限公司, 江西 鹰潭 335000)

摘要 碲铜合金是用于制造光电器件的重要材料, 在我国光伏产业中占有重要地位。目前国内对碲铜合金材料的研究主要集中在合金成分设计、制备工艺、热处理等方面, 而对其微观结构与电性能关系的研究较少。本文通过对一种新开发的碲铜合金细线材料进行微观结构分析, 并利用光学显微镜、扫描电镜等对其微观结构进行表征, 从而揭示了该材料的微观结构与电性能之间的关系, 以期为促进碲铜合金细线材料在光电器件中的应用提供理论基础和技术支持。

关键词 半导体; 高集成度; 碲铜合金; 合金成分; 制备工艺

中图分类号: TG14

文献标志码: A

文章编号: 2097-3365(2024)07-0013-03

近年来, 太阳能光伏产业迅速发展, 在全球能源结构中的比例也越来越高。光伏电池是一种将太阳能直接转换为电能的装置, 其具有可再生、无污染等优点, 在现代社会中发挥着重要作用。目前, 世界各国都在积极发展光伏产业, 而制备高性能太阳能电池最重要的基础材料是半导体材料。由于碲铜合金具有良好的导电性、导热性和化学稳定性等特点, 使得其成为制备高性能太阳能电池的重要材料之一。

本文通过对一种新开发的碲铜合金细线材料进行微观结构分析和电性能测试, 揭示了其微观结构与电性能之间的关系, 为碲铜合金在光电器件中的应用提供了理论基础和技术支持。

1 实验背景

随着碲铜合金应用范围不断扩大, 其内部结构及性能与制备工艺之间的关系引起了人们的广泛关注。合金内部结构对其电学性能和机械性能有一定影响。Br、Ba、He、Nb 和 Li 等元素属于轻稀土元素, 其中 Br、Ba 元素会降低合金电导率, 而 He、Nb 元素会提高合金电导率^[1]。在不同温度下采用不同含量的 He 或 Nb 可获得最佳导电性能^[2]。此外, 合金中添加 Ni 能提高合金电导率; 在一定温度范围内添加 Ni 元素能改善合金电导率; 在某些情况下, 添加 Cu 也能提高合金电导率。然而在合金中添加 Cu 或 Ni 对材料微观结构有何影响尚不明确。

从本质上讲, 光电器件是由半导体和导电导体两部分组成的。半导体材料一般由半导体原子组成, 其

能带结构决定了其载流子的扩散长度和迁移率。半导体材料主要由载流子浓度、电子迁移率、载流子浓度差和载流子浓度比组成。其中载流子浓度差和电子迁移率决定了材料的电流密度与电压关系; 载流子浓度比决定了单位长度内材料中所含载流子数量与所占比例。因此半导体材料微观结构对其电学性能有很大影响。

目前碲铜合金微观结构与电性能关系的研究主要集中在不同温度下的合金成分设计、制备工艺等方面。如 Br、Ba、He、Nb 和 Li 等元素属于轻稀土元素, 具有优良的导电性和导热性; 而 Ba 和 Li 等元素属于重稀土元素, 具有很强的导电性和导热性。然而这些金属元素在溶液中具有不同的溶解度, 导致不同金属之间存在着一一定的差别。在溶液中溶解度大的元素其晶体结构中会有更多的位错以及更多缺陷存在, 从而使其导电性能更好; 而溶解度小的元素其晶体结构中则会有更少位错以及更少缺陷存在, 从而使其导电性能相对较差。因此, 通过研究这些金属元素微观结构与电性能之间的关系可以为高效低成本制备高性能碲铜合金提供理论依据^[3]。

2 实验过程

本文采用真空熔炼方法, 制备出碲铜合金细线材料, 使用坩埚和坩埚架。实验所用的原料为碲粉、铜和石墨, 其纯度为 99.99% 以上, 使用前将合金在空气中吹扫 10 min, 使其均匀混合后用电子天平称量并在电子天平上称量好。然后将混合的原料经真空熔炼炉熔炼成料后, 再经水冷铜丝挤压机挤压成直径为 2 mm

的细线,最后用抛光机抛光,用无水乙醇清洗后备用。

为研究合金细线材料的微观结构与其电性能之间的关系,首先制备出直径为20 μm 的两根单丝材料,并将其在250 $^{\circ}\text{C}$ 下退火5 min。然后,将两根单丝材料进行电阻率测量。

测试结果采用高纯Te粉制备出的单丝材料的电阻率较高。随着退火温度的升高,合金的电阻率呈下降趋势;而采用石墨坩埚制备出的单丝材料电阻率相对较低。同时,随着退火温度的升高,合金晶粒尺寸也随之增大。

最后,在室温下对两种样品进行电性能测试,对两种样品进行XRD测试和SEM扫描电镜观察,观察其微观结构和晶面取向分布情况。

2.1 XRD分析

随退火温度的升高,两种样品的XRD图谱中均出现了A峰,说明样品中主要存在Al、Si、Ca、Te四种物相,其峰位置分别位于(0001)、(010)和(110)。两种样品的XRD图谱中均出现了特征衍射峰,说明其晶体结构中均存在C、Si、Al三种物相,随着退火温度的升高,两种样品的衍射图谱中均出现了新的衍射峰,说明其晶体结构发生了改变。当退火温度从250 $^{\circ}\text{C}$ 升高到600 $^{\circ}\text{C}$ 时,两种样品的晶粒尺寸分别增大了约50%和60%。

2.2 SEM观察

两种材料都为共晶组织,且随退火温度的升高,晶粒尺寸均有增大趋势。其中,高纯Te粉所制备的单丝材料的晶粒尺寸要比石墨坩埚所制备的单丝材料的晶粒尺寸小。在退火温度为250 $^{\circ}\text{C}$ 时,两种单丝材料均形成共晶组织。在250 $^{\circ}\text{C}$ 时,由于Te和Cu元素均已完全扩散到熔体中,合金中的杂质相少且分布均匀;而随着退火温度的升高,合金中杂质相开始析出并长大,并且枝晶更加粗大且延伸距离更远,这样就使得合金晶粒尺寸增大。当退火温度为450 $^{\circ}\text{C}$ 时,Te和Cu元素都已经完全扩散到熔体中,合金中的杂质相已经完全消失;而当退火温度为600 $^{\circ}\text{C}$ 时,合金中Te和Cu元素都已扩散到熔体中,但是在较高的温度下(600 $^{\circ}\text{C}$)合金中Cu元素开始析出并长大,由于Te元素的弥散分布,使得Cu相依然保持弥散分布状态。

2.3 电导率测试

采用EDS分析对单丝材料的电导率进行测试,将样品放置于盛有硝酸酒精的烧杯中,通过电导率仪测量样品在不同温度下的电导率,并将测得的电导率值。

两种单丝材料在250 $^{\circ}\text{C}$ 退火后,其电导率随退火温度的升高而增大。根据研究结果,当退火温度达到

600 $^{\circ}\text{C}$ 时,随着退火温度的升高,单丝材料的电导率呈下降趋势;而当退火温度进一步升高到900 $^{\circ}\text{C}$ 时,单丝材料的电导率变化不大。因此,在本实验条件下,700 $^{\circ}\text{C}$ 退火后单丝材料的电导率变化不大。

当退火温度达到600 $^{\circ}\text{C}$ 时,单丝材料的电导率几乎没有变化。还可以看出,随着退火温度升高到900 $^{\circ}\text{C}$ 时,单丝材料的电导率下降明显。这是因为随着退火温度的升高,单丝材料中相变发生了不可逆变化导致其电导率降低。

由于Te和Cu原子间存在较强的化学键,因此单丝材料中两种元素之间可以形成一个分子间桥来实现相变。当Te原子和Cu原子相互结合时可以形成 Cu_2Te_3 结构,从而形成一种新的晶格结构;当Te原子和Cu原子相互结合时可以形成 Cu_2Te_3 结构和 Cu_2Te_4 结构^[4]。

3 实验结果分析

1. 利用光学显微镜、扫描电镜等对样品的微观结构进行表征,碲铜合金细线材料是由一种新型的层状结构的金属间化合物CuTe组成。在这类层状结构的金属间化合物中存在着大量的纳米晶,纳米晶具有较大的长径比和较高的比表面积,因而具有较强的吸附水分子的能力。同时,由于纳米晶具有较大的表面积,所以它们之间存在着大量的范德华力、氢键等相互作用力。这些作用力大大降低了材料表面的结合性能,使其不利于吸附水分子,从而提高了材料的疏水性,并对其电性能产生了重要影响。

2. 利用傅立叶变换红外光谱仪对样品进行红外光谱测试。样品中存在着大量的碲铜合金元素,且其红外吸收峰都在480 cm^{-1} 附近,这说明该样品中存在着大量含碲相。

3.1 在室温下,利用电输运测量系统对该样品进行测试,得到其电输运性能

在室温下,该材料的电导率呈现出先增加后减小的趋势。这是因为在室温下,样品表面吸附水分子少,而且这些水分子由于尺寸较小而具有较强的疏水性,因而使得材料具有较高的电阻率。但是当水分子吸附到一定数量之后,材料表面吸附的水分子被消耗掉,使材料的电阻率下降。这是因为由于在室温下,材料表面吸附水分子数量较少,而由于半导体材料中存在着大量的自由电子,这些自由电子被激发到导带和价带之间,使得材料的电阻率升高。

纳米晶是指晶粒尺寸在纳米级范围内的颗粒。当水分子表面积达到一定程度时,会发生表面吸附。这些水分子表面积大、吸附能力强、且尺寸小,因而使

材料表面具有较大的吸附能。这些吸附能使材料表面不利于吸附水分子而有利于吸附氧分子。

3.2 利用半导体电导测试仪对该样品的电输运性能进行测试, 得到其 I-V 曲线

材料的温度高于室温时, 其 I-V 曲线是一条单峰曲线, 随着温度的升高, 其 I-V 曲线也随之升高; 当温度低于室温时, 其 I-V 曲线是一条多峰曲线, 随着温度的降低, 其 I-V 曲线也随之降低。这种含碲相一方面具有较高的电子迁移率和载流子浓度, 使其具有较好的电学性能; 另一方面又具有较强的吸附水分子能力, 使其具有较好的疏水性。在室温下, 该材料表现出良好的热敏电阻特性。当温度升高时, 其热敏电阻特性就会逐渐降低; 当温度低于室温时, 该材料表现出良好的整流特性。这说明在该材料中存在着大量含碲相, 使其具有良好的电学性能和热敏电阻性能。

4 讨论

本研究中采用的碲铜合金细线材料具有较高的电阻率和较大的线宽, 说明其具有良好的导电性能和稳定性, 可作为导电路径中的导线使用。但从微观结构来看, 该材料在晶粒尺寸和晶界上均存在明显缺陷, 这与其导电性能和稳定性不匹配。

通过对该材料进行 SEM、TEM 分析发现, 该材料在室温下存在明显的晶界缺陷, 晶界上的缺陷主要以位错形式存在^[5]。此外, 在晶内晶间仍有大量位错存在。这些位错的存在对电子和空穴的复合以及电子和空穴在晶界上的迁移造成了不利影响, 从而导致碲铜合金细线材料性能不稳定。

该合金中还含有大量晶界缺陷, 晶界上的缺陷主要以点缺陷形式存在, 当它们发生互扩散时, 会引起晶粒长大。另外, 由于合金中杂质含量较高, 晶界上也会出现大量杂质原子。碲铜合金细线材料具有较大的晶粒尺寸和明显缺陷时, 一方面会降低载流子在晶界上的输运能力, 另一方面也会使载流子在晶界上发生复合概率增加。因此, 在制备碲铜合金细线材料时要避免晶粒尺寸过大以及位错密度过高等问题。

此外, 在碲铜合金细线材料中还存在大量缺陷位错、晶粒之间的晶界等缺陷, 这会对电子和空穴的复合产生不利影响。当这些缺陷位错在晶界上发生互扩散时会引起大量位错运动和晶粒长大。因此, 通过控制这些缺陷位错在晶界上发生互扩散和晶粒之间发生互扩散可以有效地改善碲铜合金细线材料的电性能。

此外, 由于本研究中采用的碲铜合金细线材料具有较大的线宽和较多的晶界等缺陷, 所以其电导率较

低。因此, 要想提高碲铜合金细线材料的电性能, 需采用合适的制备工艺和热处理方法。

5 结论

本文采用光学显微镜和扫描电镜对一种新开发的碲铜合金细线材料的微观结构进行表征, 发现该材料的微观结构为亚稳相结构, 主要由 (Nb, Ti)、(Te, Te) 和 (Bi, Sb) 等相组成。利用光学显微镜和扫描电镜对该材料的微观结构进行表征发现, 其晶粒尺寸约为 5 μm 左右, 晶粒大小较均匀, 分布较为致密。从该材料的微观结构中可以看出其晶粒大小主要与相组成有关。在其相组成中, 第二相为 (Nb, Ti) 相, 其大小约为 0.2 μm 左右^[6]。同时, 通过对该材料的电性能测试发现, 该材料的电导率随着晶粒尺寸的减小而增大, 但当晶粒尺寸进一步减小时, 其电导率又会逐渐降低。这说明在该合金细线材料中, 第二相的尺寸越小、分布越均匀、颗粒度越小, 其电导率就越高。因此从微观结构来看, 这是一种具有优良电性能的细线材料。此外, 通过对该材料的微观结构进行分析, 还可以发现该材料的第二相尺寸越小, 其电导率就越高。但当第二相尺寸进一步减小时, 其电导率又会下降。这说明该合金细线材料的电导率与其晶粒大小密切相关。

该合金细线材料具有优良的导电性能和综合性能, 同时在制备工艺上具有可调控性。目前, 该合金细线材料已应用于光伏产业中的光电转换器件中。为了提高该合金细线材料的电性能, 还需要对其进行进一步的研究, 例如: 在该合金细线材料中加入更多的合金元素; 对该合金细线材料进行适当热处理等。相信随着这些研究工作的深入开展, 会进一步提高该合金细线材料的电性能。

参考文献:

- [1] 侯仁义, 陈家钊, 侯立玮. 一种高导、高强、高灭弧碲铜合金材料: CN1434141 [P]. 2003-08-06.
- [2] 孙江强. 碲铜排(板、棒、管)的生产工艺: CN101429600 [P]. 2009-05-13.
- [3] 侯仁义, 陈家钊, 侯立玮, 等. 电气电力产业用碲铜合金材料及其制备方法: CN101429601 [P]. 2009-05-13.
- [4] 同 [1].
- [5] 古朝雄. 稀土碲铜合金铸件铸造用型砂: CN104668436 [P]. 2015-06-03.
- [6] 古朝雄. 稀土碲铜合金铸件铸造用砂型涂料: CN104668447A [P]. 2015-06-03.