DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2022.09.007

磁场下半导体材料的制备及其性能提升

胡明威[1],王雅宁[2],杨睿明[2],苑　轶[1],刘　铁[2],王　强[2]
(1. 东北大学 冶金学院,辽宁 沈阳 110819;2. 东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室,辽宁 沈阳 110819)

摘　要:近年来,磁场作为一种外场被广泛应用于各种材料的制备过程中。磁场下半导体材料制备技术将磁场与传统半导体材料制备工艺相结合,包括磁场下的直拉法、熔炼法、水热法以及滑移铸造法等。本文对磁场应用于半导体材料不同制备方法中的研究结果进行了介绍,阐述了磁场下制备装置、半导体材料性能提升情况以及磁场的作用机制,并对磁场在半导体材料制备方面未来发展进行了展望。

关键词:磁场;半导体材料;晶体取向;微观组织结构

中图分类号:TG156.97; TM23　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2022)09-0770-10

Preparation Process and Performance Improvement of Semiconductor Materials under Magnetic Field

HU Mingwei[1], WANG Yaning[2], YANG Ruiming[2], YUAN Yi[1], LIU Tie[2], WANG Qiang[2]
(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education), Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: As an external field, magnetic field has been widely used in the preparation of various materials in recent years. The preparation technology for semiconductor materials under magnetic field has combined magnetic field with traditional semiconductor material preparation process, including the Czochralski method, melting method, hydrothermal method and slip casting method. In this paper, the research status of the application of magnetic field in different preparation methods of semiconductor materials is introduced. The equipment of different methods, the improvement of semiconductor material performance and the mechanism of magnetic field are also described, and the future development of magnetic field in semiconductor material preparation is prospected.

Key words: magnetic field; semiconductor materials; crystal orientation; microstructure

近年来,随着超导材料和超气温冷却技术的发展,磁场发生技术取得了突破性进展[1-3]。研究物质在各种外场环境下发生的变化有可能发现各种各样新的物理、化学现象和效应。磁性是物质的一种固有属性,磁场能够将能量无接触地传递到材料的原子尺度,对材料的结构性能产生影响。在材料科学的理论和实验研究中发现,磁性材料和非磁性材料都会受到磁场产生的洛伦兹力、磁化力、磁力矩和磁化能的作用,进而改善材料的磁、热、电及力学性能[4-7]。

导电性介于金属和非金属间的半导体材料在外界因素如光、热、磁、电的作用下会表现出特殊的物理性能,具有优良的应用价值[8]。半导体材料的性能受组成元素、禁带宽度、晶体结构、掺杂水平等的影响[9-10]。利用传统方法制备半导体材料过程中,有害杂质沉淀及熔融对流造成的表面条纹会导致材料物理化学性能不稳定,除此之外,有利于提升半导体材料性能的纳米、微米级第二相或量子点以及合适的晶体结构和晶体取向在单一场环境下很难形成。探索利用传统制备工艺与新兴技术相结合的方式制备高性能、高质量的半导体材料具有重要意义。实验表明,利用传统工艺与磁场环境相结合的方式可以制备性能更优的半导体材料。

本文介绍了磁场调控直拉法、水热法、熔炼和滑移铸造等方法制备的半导体的性能,以及磁场在材料可控制备方面的研究现状,总结其性能改善的机理并对其应用前景进行了探讨。

1　磁场直拉法制备半导体材料

直拉法是广泛应用于大直径硅晶体生长的一种

收稿日期:2022-07-22
基金项目:国家重点研发计划(2021YFA1600204)
作者简介:胡明威(1996—),硕士生.研究方向:Bi-Te 基合金强磁场下定向凝固生长及性能提升.
Email:275591213@qq.com
通讯作者:苑　轶(1980—),博士,副教授.研究方向:热电块体材料制备及性能提升,电子垃圾高效分选,LED 发光材料与器件.电话:02483681733,
Email:yuany@smm.neu.edu.cn

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

方法，又称丘克拉斯基法，原理是将构成晶体的原料放在坩埚中加热熔化，在熔体表面接籽晶提拉熔体，并缓慢降低温度，使籽晶杆一边旋转，一边缓慢向上提拉，使籽晶和熔体在交界面上不断进行原子或分子的重新排列，随降温逐渐凝固而生长出单晶体。许多重要的半导体材料，如单晶 Si、GaAs 都是通过直拉法制备的[11]。

在直拉单晶 Si 生长过程中，氧是单晶 Si 的主要杂质。在硅单晶生长完成后的冷却过程中，形成细小的原生氧沉淀，氧沉淀的浓度过高，将导致单晶 Si 化学性能不稳定，是一种有害杂质。同时，单晶 Si 中的本征缺陷是空位和自间隙硅原子，其浓度、分布、扩散和聚集以及与其他杂质的互相作用，会影响器件的性能，甚至导致单晶变多晶引起“结构损失”[12-13]。因此制备高质量单晶 Si 需要对其内部的缺陷及杂质进行控制。研究表明，磁场下生长单晶，当磁感应强度达到一定值时，宏观对流因受到洛伦兹力的作用而被抑制[14]，洛伦兹力 F_L 的表达式为：

$$F_L=\bar{J}\times B \tag{1}$$

式中，$\bar{J}$ 为导电流体运动的等效电流。磁场下洛伦兹力的作用促使熔体旋转速度降低，从而抑制熔体对流，有效降低熔面的温度起伏和单晶 Si 中间隙氧浓度[15]，改善单晶 Si 的缺陷和杂质问题。根据所用磁场的不同，可分为横向磁场直拉法、垂直磁场直拉法和勾型磁场直拉法等。

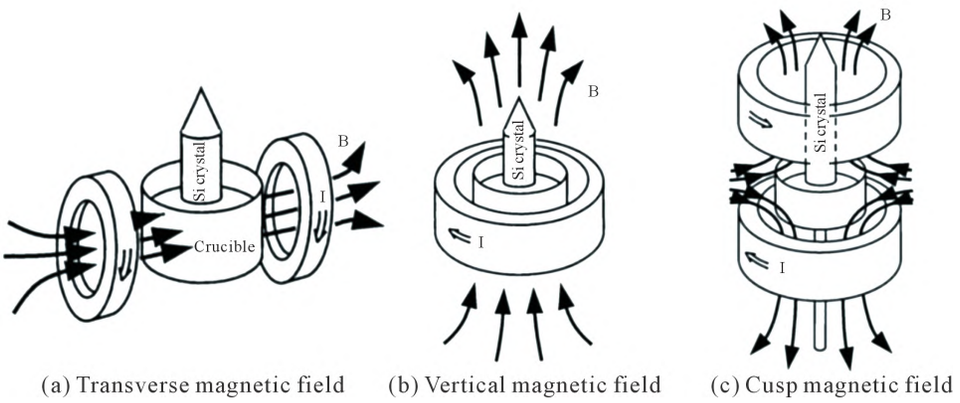
横向磁场直拉法是生产商用硅晶体的一种方法，图 1(a)所示为横向磁场直拉法系统简图，其中白色箭头为电磁感应线圈中电流方向，黑色箭头为磁场的方向，硅晶体从坩埚中心提拉生成[16]。横向磁场抑制了与磁场方向垂直的硅熔体的对流，内部纵向的自然对流及温度波动受到抑制，可使熔体运动黏度加大，熔体流动速度减弱，改善晶体质量。

Kawado 等[17]采用横向磁场直拉法制备单晶 Si，大范围降低了硅中的氧浓度，使氧浓度从 10×10^{17} at./cm^3 降低至 5×10^{17} at./cm^3，最终在低氧浓度的单晶 Si 中，没有发现氧沉淀和位错等缺陷的产生，且电阻率径向分布有所改善，从而获得高质量的 Si 单晶。Hoshi 等[18]在直拉法制备单晶 Si 过程中施加 0.2 T 的横向磁场，硅熔体内的湍流被有效抑制，熔体的温度波动降低到 0.1 ℃，由于温度不均匀而产生的晶体缺陷减少，具有更高的晶体生长稳定性。Ravishankar 等[19]报道了横向磁场使单晶 Si 氧浓度降低，晶体质量提升。

由于传统的横向磁场法产生的磁场所需的电磁铁体积和重量大，热区结构特殊，导致晶体的质量降低及生长界面的轴向热不对称，生长过程中晶体形状难以控制，同时生长的晶体中会产生旋转条纹等问题。人们通过采用垂直磁场直拉法来改进磁场制备工艺，图 1(b)为带电磁线圈的垂直磁场直拉法的设备简图[16]，制备过程中施加稳态磁场，产生的洛伦兹力的方向与熔体流动方向相反，最终抑制熔体的流动。在实际晶体生长系统中，要有效地抑制熔体对流，需要 0.1 T 量级的磁感应强度[20]。

Hoshikawa[20]采用施加垂直磁场的直拉法(图 2)制备单晶 Si，当磁感应强度大于 1 000 Oe (0.1 T)时，熔融硅中的温度波动小于 0.5 ℃。这是因为垂直磁场抑制了熔体流动的横向分量，从而降低了热对流，通过对晶体尤其是坩埚的旋转条件的调整，还可以实现生长界面的热对称，但轴向的熔体对流不受影响，难于控制晶体中的氧含量。

横向磁场和纵向磁场下的直拉法虽然都能抑制熔体不同方向的自然对流，但都存在着各自的缺点，横向磁场破坏了自然对流的轴对称性，使得晶体中条纹严重；纵向磁场难以控制晶体中的氧含量，因此，有学者提出了勾型磁场直拉法。勾型磁场是指采用两个电流在相反的方向流动的螺线管，产生轴对



(a) Transverse magnetic field　(b) Vertical magnetic field　(c) Cusp magnetic field

图 1 磁场直拉法设备简图[16]

Fig.1 Diagram of transverse magnetic field Czochralski method equipment[16]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

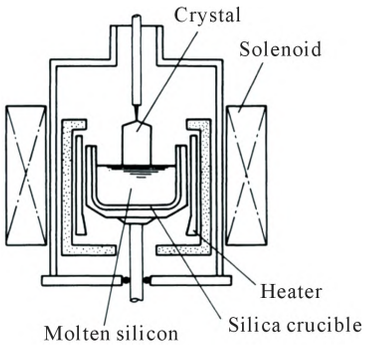


图 2 垂直磁场直拉硅晶体生长装置示意图[20]
Fig.2 Schematic diagram of vertical magnetic field crystal growth apparatus[20]

称磁场的装置(图 1(c))[16]。两个螺线管的直径与距离，以及螺线管和熔体之间的相对位置可以自由选择。磁场在液面平面上为横向，而在熔体内为纵向，在不改变原有系统对称性的同时，不仅可以控制熔体自由面温度分布，还可以实现熔体–坩埚界面热对流的局部控制，生成的晶体具有更好的均匀性[21]。

Hirata 等[22]通过施加轴向对称的勾型磁场(图 3)使直拉硅晶体中的氧浓度沿生长轴增加并均匀化。在熔体自由表面和熔体–坩埚界面分别发生氧蒸发和溶解时，在坩埚壁上使用的磁场可以保持溶解速率恒定，生成的样品与传统技术相比均匀无位错。勾型磁场的布置位置对性能影响很大，Ma 等[23]在 3 种不同位置的勾型磁场配置下制备硅晶体，如图 4 所示，勾型磁场中心分别位于熔体自由液面、液面上方和液面下方 20 mm。实验结果表明，熔体流动强烈地依赖于勾型磁场位置。当勾型磁场中心位于熔体内部时，由于硅液处于轴对称状态和温度的降低，氧在晶体中分布均匀。其他情况下，由于硅液非轴对称和速度的波动，氧浓度分布不均匀。

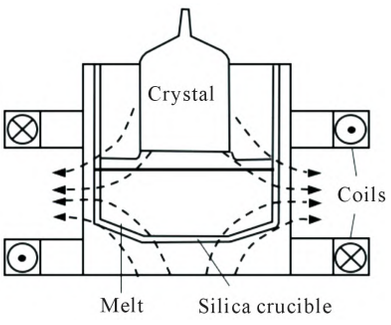


图 3 勾型磁场直拉硅晶体生长装置示意图[22]
Fig.3 Schematic diagram of cusp magnetic field crystal growth apparatus[22]

由于影响单晶 Si 晶体生长因素很多，晶体生长的模拟计算就显得很重要。目前，热场、熔体、杂质分布、缺陷结构和分布等条件下单晶 Si 生长情况的模拟计算已经成为大直径单晶 Si 生长的重要研究方向。

Cen 等[24]采用三维瞬态数值模拟方法研究了磁场下直拉法坩埚内熔体对流和温度波动，发现垂直磁场与勾型磁场均可以显著降低温度波动，但垂直磁场在晶体生长附近区域更能有效抑制温度波动。Watanabe 等[25]观察到在直拉法过程中，直径为 200 mm 的硅晶体的晶体–熔体界面形状有很大的变化，这是由磁场诱导的受控熔体流动引起的界面温度分布改变，相较于未施加磁场能够生成较大直径的无缺陷晶体。

除单晶 Si 外，GaAs 也是一类重要的半导体材料。Terashima 等[26]最先将磁场应用于直拉法生长单晶 GaAs，发现在没有磁场的情况下，GaAs 熔体的温度振荡幅度可达 18 ℃，但在磁场下，熔融 GaAs 的热对流程度急剧降低，温度振荡幅度可降至 0.1 ℃以下。康俊勇等[27]在 0.4 T 的磁场下生长掺锗 GaAs 晶体，发现磁场下样品缺陷浓度降低，元素分布更加均匀。Vizman 等[28]用液体封装直拉装置，对垂直磁场和横向磁场下熔体和晶体中的热传输 (包括界面形状)进行了数值模拟研究，结果表明垂直磁场对熔体流动具有更强的阻尼作用，能较好解决 GaAs 熔体温度波动的问题，使熔体中心温度较低，界面偏转增大；横向磁场破坏了流动的对称性，使熔融液易从坩埚侧壁流向晶体下方的熔体核心区域，核心区温度升高，界面形状完全改变。

通过对磁场下直拉法模拟仿真技术开展单晶生长研究并与实际生产工艺过程相结合可近一步提高单晶质量、生长无缺陷半导体单晶，同时对生长更大

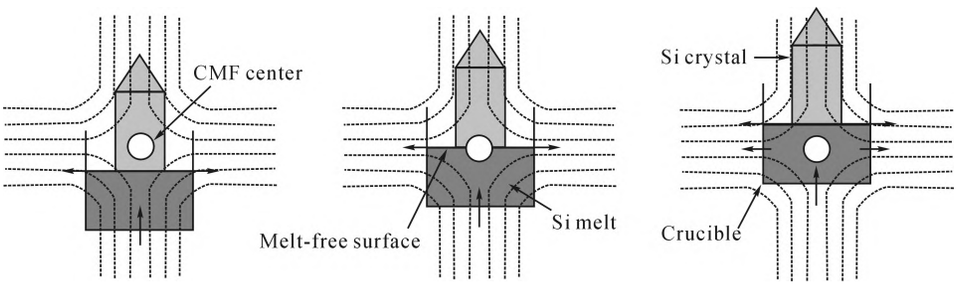


图 4 3 种不同的勾型磁场结构示意图[23]
Fig.4 Schematic diagram of three different cusp magnetic field configurations[23]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

直径的单晶半导体材料提供有效依据。

2　磁场水热法制备半导体材料

水热法是指一种在密封的压力容器中，以水作为溶剂、粉体经溶解和再结晶的制备材料的方法。相对于其他粉体制备方法，水热法制得的粉体具有晶粒发育完整，粒度小，且分布均匀，颗粒团聚较轻，可使用较为便宜的原料，易得到合适的化学计量物和晶形等优点。

ZnO 和 SnSe 是两种重要的半导体材料，因其独特的物理化学性能而备受关注[29-32]。磁场调控水热法制备半导体材料的过程中，会对它们的微观组织结构、形貌尺寸、元素掺杂及第二相析出等产生重要影响，进而改善材料的相关性能。

2.1　磁场调控水热法制备 ZnO 半导体材料

ZnO 是一种重要的磁性材料，在水热制备 ZnO 半导体材料的过程中施加磁场会对晶粒尺寸影响显著，改变其晶体结构，在掺杂过程中提高元素的掺杂量，使其磁性能得到增强。

Li 等[33]在 4 T 脉冲磁场作用下(图 5)，用水热法合成了掺杂 2 at.% Cr 的 ZnO 纳米颗粒。XRD 表明 4 T 的外加磁场并未改变 ZnO 六方纤锌矿结构，但温度升高并施加脉冲磁场时晶粒尺寸减小，密度增大(图 6)。Wang 等[34]研究表明，脉冲磁场影响了水热法制备 Cr 掺杂 ZnO 的过程，使更多 Cr^{3+} 离子进入到 ZnO 晶格中，Cr^{3+} 掺杂越多，ZnO 的室温铁磁性越强，同时 ZnO 纳米棒平均长度随着磁场强度的增加而增加。Zhu 等[35]为了研究在脉冲磁场条件下ZnO 磁性的来源，选择非磁性元素 Cu 作为掺杂元素，利用脉冲磁场水热法制备了掺 Cu 的 ZnO，脉冲磁场提高了 ZnO 的氧空位含量和 Cu^{2+} 掺杂水平，使 ZnO 铁磁性得到增强。Yu 等[36]在 4 T 脉冲磁场下，采用水热法合成了 Al 掺杂 ZnO 稀磁半导体，高脉冲磁场处理提高了 ZnO 晶格中 Al 取代 Zn 的比例，有利于氧空位含量的增加，磁场处理后的 ZnO 具有更好的室温铁磁性。

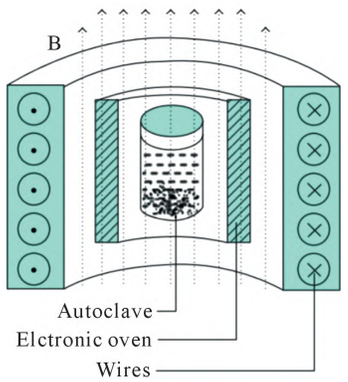


图 5　脉冲磁场辅助水热系统示意图[33]

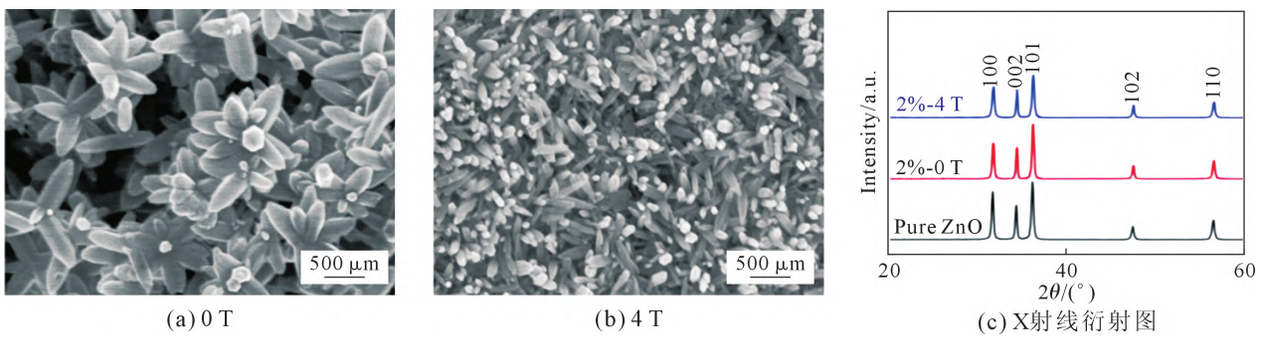
Fig.5　Schematic diagram of pulsed magnetic fields assisting hydrothermal system[33]

除了磁性之外，ZnO 的纳米结构在可见光区也表现出较好的光致发光特性。光致发光是由氧空位、锌空位和表面缺陷等因素引起的，这些因素与 ZnO 纳米棒的结晶质量有关。水热过程外加磁场可以降低ZnO 缺陷密度同时提高 ZnO 纳米棒的结晶质量，有利于制备高质量的 ZnO 纳米棒，从而调整其发光性能。

2014 年 Chiang 等[37]采用水冷螺线管内水热反应的实验装置(图 7)制备 ZnO 纳米棒，螺线管提供 1 000 高斯(0.1 T)的磁场，由于磁场减少了形核时间，增加了形核密度和晶体尺寸，在外加磁场作用下合成的 ZnO 纳米棒比无磁场的 ZnO 纳米棒长(图 8)。同时磁场对对流有显著的阻尼作用，降低了缺陷密度，抑制了与缺陷相关的光致发光。

2.2　磁场调控水热法制备 SnSe 半导体材料

热电材料是利用温差来实现固体内部载流子电子和声子定向输运的一种功能材料。其中单晶 SnSe 是热电性能最好的材料之一[38-39]，但其制备工艺繁琐、机械性能差，因此多晶 SnSe 的研究得到了大家的广泛关注。在强磁场辅助水热法制备多晶 SnSe 过程下，水热合成过程中临界形核能降低，形核速率增加，纳米晶粒变小，同时伴随纳米析出相的生成，增强材料的热电性能。



(a) 0 T　　(b) 4 T　　(c) X射线衍射图

图 6　样品在不同磁场条件下的微观组织及 X 射线衍射图[33]

Fig.6　Microstructure and X-ray diffraction of samples under 0 and 4 T magnetic fields[33]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

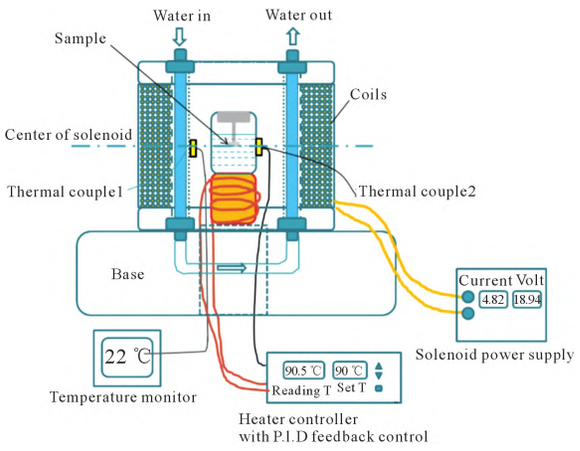
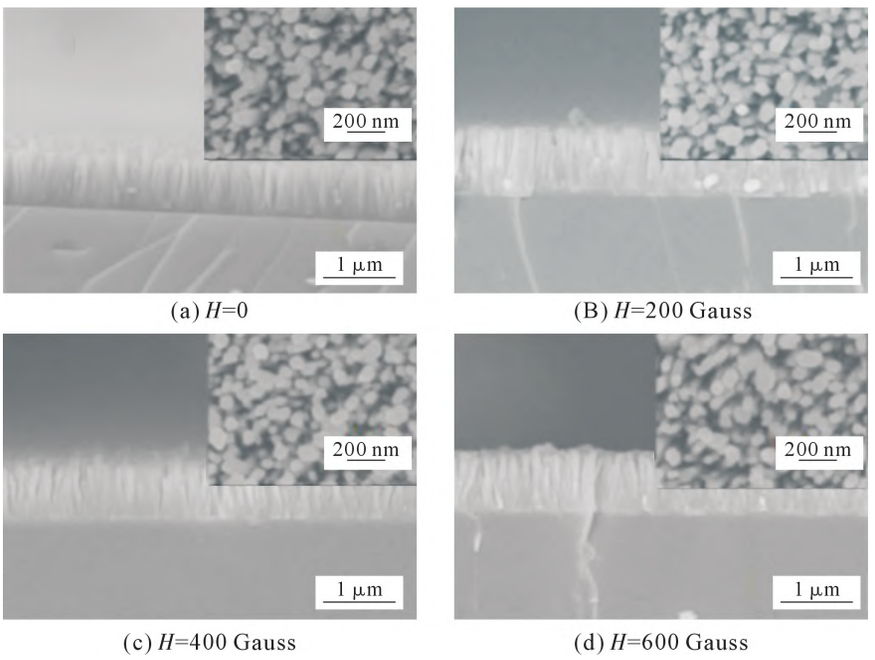


图 7 水热实验装置示意图[37]
Fig.7 Schematic diagram of hydrothermal experimental facility[37]

Xu 等[40]在 5 T 磁场的作用下，制备出了 Se量子点/$Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$纳米复合物热电材料。图 9(a~c)为 $Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$ 的 HAADF-STEM 图像，可以观察到大量的均匀分布在基体上的圆形纳米沉淀，这些纳米沉淀物尺寸约为 50 nm。图 9(d~f)为无磁场条件下制备 $Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$ 的 HAADF-STEM 图像，在晶界附近观测到纳米沉淀物尺寸大于 50 nm，并且形状不规则，与 5 T 磁场下均匀分布在基体中的圆形沉淀物形成鲜明对比。在图 9(b)中还可观测到大量的黑色小点，这些黑色小点为 Se 量子点。而无磁场条件下并无 Se 量子点生成。由于 Se 量子点和更小的纳米颗粒，增强了材料的功率因子且降低热导率，有利于多晶 SnSe 热电性能的提升。Li 等[41]同样采用原位磁场辅助水热法制备了集成了 PbSe 量子点的 p 型多晶 SnSe，临界形核自由能的降低和形核速率的提高导致了 PbSe 量子点的形成。此外强磁场的施加引起高密度位错和层错的存在，产生了较强的晶格应变，缩短了声子弛豫时间，导致晶格导热系数较低，提升了热电材料的性能。



(a) H=0　(B) H=200 Gauss
(c) H=400 Gauss　(d) H=600 Gauss

图 8 ZnO 纳米棒阵列的 SEM 图像[37]
Fig.8 SEM images of ZnO nanorods arrays[37]

通过在水热法制备半导体材料过程中施加磁场，有利于缩小材料的晶粒尺寸、促进元素的掺杂及纳米相和量子点的析出，这对改进半导体材料的性能、实现半导体材料应用范围的推广具有重要意义。

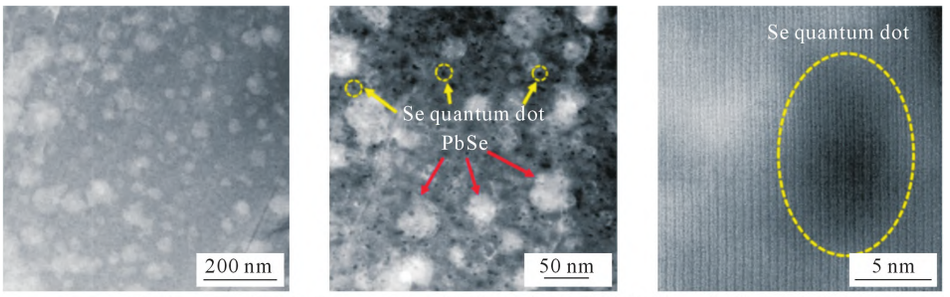
3 磁场对熔炼和滑移铸造法制备半导体材料的影响

Bi_2Te_3、MnSi、Zn_4Sb_3 等半导体材料是目前公认的最具广泛应用潜力的功能材料，制备材料的传统工艺包括布里奇曼法和区域熔炼法，这两种方法使制备的样品具有各向异性的热电输运性能，但材料较差的机械性和繁杂的制备工艺使这些功能材料的推广应用受到限制，因此，寻找合适的制备工艺成为研究半导体材料的工作重点。半导体的性能受晶体取向的影响，晶体在磁场下取向是以磁自由能最低为原则的，当磁化率为χ的晶体存在形状各向异性时，其取向力 F：

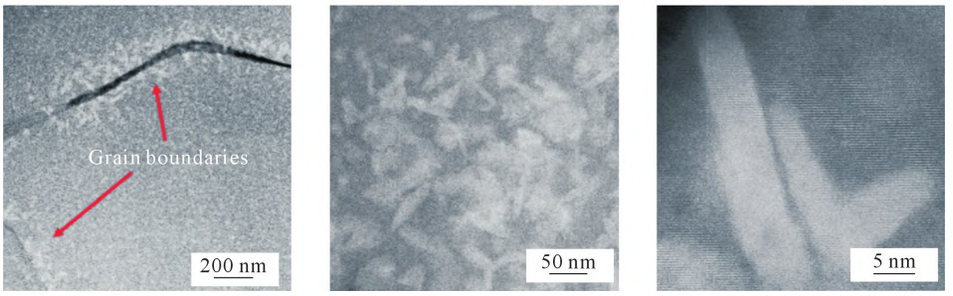
$$F \propto \chi^2(1-3d)H^2V\sin(2\theta) \quad (2)$$

式中，d 是退磁因子，θ 是晶体长轴与磁场方向的夹角，H 是磁场强度，V 是晶体的体积。当晶体的长轴沿着磁场方向进行取向时，系统能量最低。当晶体的磁化率在不同晶轴方向上存在差异 $\Delta\chi$ 时，取向

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a~c) 5 T条件下Se量子点/$Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$纳米复合材料的低倍、高倍及原子分辨率HAADF-STEM图像，显示了析出相的分布及形貌，且纳米相与基体完全共格



(d~f) 0 T条件下$Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$的低倍、高倍及原子分辨率HAADF-STEM图像，显示了纳米析出相的分布及形貌，且纳米相与基体晶格呈共格关系

图 9　5 T Se 量子点 /$Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$ 纳米复合材料和 0 T $Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$ 的 HAADF-STEM 图像[40]

Fig.9　HAADF-STEM images of a 5 T Se quantum dot/$Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$ nanocomposite and 0 T $Sn_{0.99}Pb_{0.01}Se$

能量 J：

$$J \propto \Delta\chi H^2 V \sin(2\alpha) \tag{3}$$

式中，α 是磁化率较强的晶轴方向与磁场方向的夹角。当该晶轴方向沿着磁场方向进行取向时，则系统能量最低。取向力会使半导体材料的晶体取向发生变化，在匀强磁场中向取向能量最低状态转变的过程所需的取向力包括洛伦兹力、磁化力和磁力矩。

当磁取向发生时，需要满足以下 3 个条件：①具有一定体积的固体颗粒在取向力的作用下能够发生自由旋转；②该固体颗粒在磁场处理时具备磁晶各向异性或者是形状各向异性；③磁取向的能量需要大于阻碍磁取向的能量。

除取向力外，磁场下固液共存阶段还会受到热电磁力 F_T 的作用：

$$F_T = \sigma S \Delta T B \tag{4}$$

式中，σ、S、ΔT 和 B 分别代表电导率、Seebeck 系数、温差和磁感应强度。在凝固过程中，热电磁力会驱动掺杂元素通过固液界面，形成纳米相或空位，对掺杂效果产生影响。

熔炼和滑移铸造法制备材料过程中存固液共存阶段，为实现晶体取向和纳米相析出提供了条件。近年来，很多学者对磁场对这两种方法制备半导体材料的调控进行了研究。

3.1　磁场调控熔炼法制备半导体材料晶体取向

强磁场能够以磁化能为基础发挥多种作用，适用于调控晶体材料的制备。利用熔炼法制备低亚共晶 Bi-Te 合金的过程中(图 10)，强磁场装置由超导强磁场发生装置和加热系统两部分组成[42]。超导强磁场发生装置部分是依靠励磁电源来控制磁感应强度，磁体部分是强磁场的核心，可以产生磁场强度在 0~12 T 连续可调的纵向磁场。加热系统是指磁体冷仓内部的真空加热炉，由炉体抽真空系统、保护气部分、冷却部分和控制表盘组成。

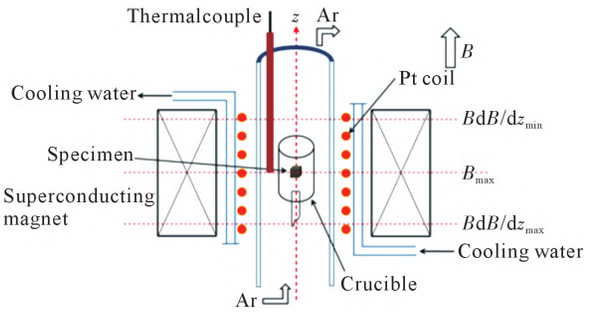


图 10　超导强磁场加热炉系统示意图[42]

Fig.10　Schematic diagram of high magnetic field heating furnace system[42]

赵思萌[42]研究发现，在梯度磁场环境下，受取向力的作用，Bi_2Te_3 晶体沿(0111)面择优取向，该方向不同晶粒之间更容易形成小角度晶界，有利于载流子在晶体该方向的传输，从而达到提升合金特定方向电导率的效果。

半导体材料要达到应用标准，往往需要对材料进行合适掺杂，以熔炼法获得 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$(BST)的过程中，引入 Mn、Fe、Ni、Cu 等元素作为受体掺杂，并施加 2 T 强度的磁场。相较于未施加磁场的样品，施

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

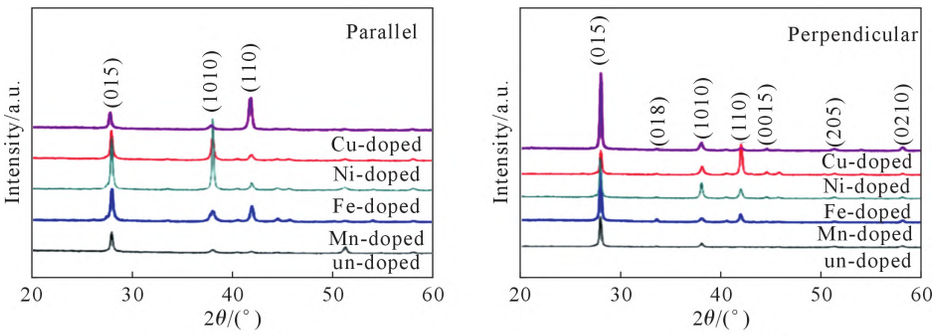
加磁场后多晶材料的晶体取向发生了改变，通过面角度的计算可以对晶体取向的程度进行评价。BST掺杂后的XRD数据如图11所示，依据面角度公式：

$$\theta=\frac{\Sigma(I_{hkl}\times\theta_{hkl})}{\Sigma(I_{hkl})} \tag{5}$$

式中，θ_{hkl}是(hkl)和(001)面之间的夹角，I_{hkl}是(hkl)面在XRD图谱的强度，经过计算发现，BST、Mn-BST、Fe-BST、Ni-BST、Cu-BST的面夹角分别为58°、63°、50°、53°、74°，意味着Mn、Cu掺杂样品的c轴趋向于与磁场方向平行，而Fe、Ni掺杂样品则与之相反，4种掺杂材料磁性不同，产生这种现象的原因是BST在磁场环境下的晶体生长方向与材料的磁化率有关[43]。类似的发现在MnSi系列半导体材料中也有过报道，在材料熔炼后冷却过程中施加3 T的磁场，研究发现MnSi晶体c轴方向，有着垂直于磁场方向的趋势[44]。

3.2 磁场调控熔炼法制备半导体材料微观结构组织

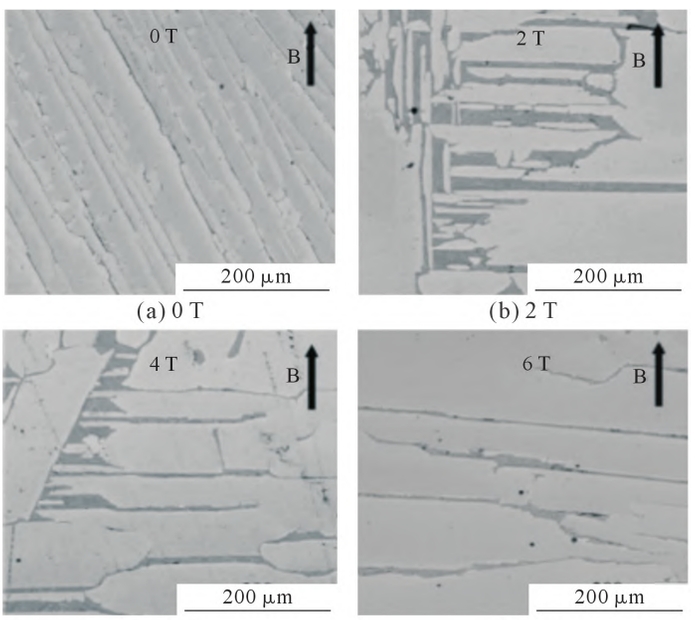
Luo等[44-45]通过熔炼法获得$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$之后进行磁场环境下的二次熔炼，通过扫描电镜图发现，经过磁场环境二次熔炼后，样品除BST单相外，还出现了BST+Te的共晶态，且随着磁场强度的增加，共晶态的含量越来越小，图12所示。这是因为在液相状态中，存在热电磁力F_T的作用，在晶体凝固过程中，热电磁力驱动Te穿过固液界面，与Bi和Sb发生反应形成$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$。与此同时，通过透射电镜发现Te基体中出现了平行于磁场方向的BST_{II}纳米相(图13)，该纳米相的存在促进了平行于磁场方向的载流子迁移率μ，在载流子浓度相同的前提下，μ越大，意味着更高的电导率σ，有利于提高BST的热电性能。值得一提的是，磁场环境加热后，BST经过快速冷却降至室温，能够有效提高材料的硬度[44]。通过熔炼法合成Zn_4Sb_3后引入不同强度的磁场，研究发现除晶体择优取向之外，受热电磁力的影响，材料的热电性能发生了一系列变化，随着磁场强度的增加，Zn_4Sb_3的电导率呈下降趋势，值得注意的是，在11.5 T的强磁场作用下，Zn_4Sb_3的本征激发消失，



(a) 平行磁场　　(b) 垂直磁场

图11 沿平行磁场和垂直磁场方向获取的样品的XRD图[43]

Fig.11 The XRD patterns of the samples taken from the plane in the direction parallel and perpendicular to the magnetic field[43]



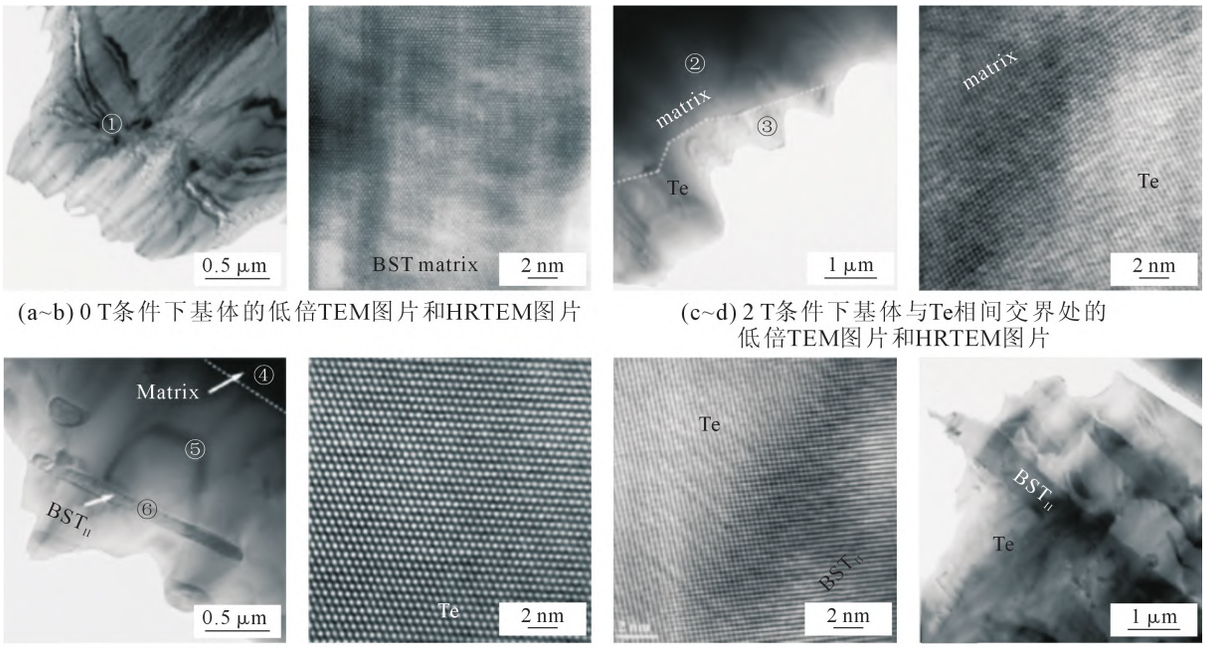
(a) 0 T　　(b) 2 T

(c) 4 T　　(d) 6 T

图12 在不同磁场强度下制备的样品的平行于磁场方向的横截面的SEM图[45]

Fig.12 SEM images of the cross-section parallel to magnetic field direction of the samples prepared under different magnetic fields[45]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a~b) 0 T条件下基体的低倍TEM图片和HRTEM图片　(c~d) 2 T条件下基体与Te相间交界处的低倍TEM图片和HRTEM图片

(e) 2 T条件下低倍的TEM图片　(f) Te相与Te相交界处的HRTEM图　(g) BST$_{II}$相与Te相交界处的HRTEM图　(h) 0 T条件下共晶体相的低倍TEM图

图 13 不同磁场强度下合金的 TEM 图片和 HRTEM 图片[45]

Fig.13 The low magnification TEM image and HRTEM image of the sample solidified under different magnetic fields[45]

这意味着强磁场的引入会起到重掺杂的效果。这是因为在熔融缓冷的过程中，强磁场影响了 Zn 与 Sb 的反应过程，使 Zn 纳米颗粒在晶界处富集，导致 Zn_4Sb_3 晶体结构 Zn 空位的产生，Zn 空位带负电，有利于材料载流子浓度升高进而促进材料热电性能的提升。

3.3 磁场对滑移铸造半导体材料的影响

滑移铸造可以提高制备大型工件的效率，对滑移铸造后的样品进一步加工可以提高样品的质量。磁场环境下滑移铸造过程(图 14)主要分为 3 步：①将固体含量为 20% $CrSi_2$ 粉末和 80%酒精的混合物缓慢倒入容器，无水乙醇开始通过底部薄膜缓慢排出；②受 12 T 垂直磁场产生的磁力矩作用，晶粒按照易磁化轴对齐；③在所有液体流出之后，获得高质量的理想样品[47]。

Kuribayashi 等[47]在利用滑动铸造方法制备Bi_2Te_3基热电材料时引入 10 T 强磁场，发现晶体沿垂直于磁场的方向有序生长，在平行于磁场的表面进行测试发现，晶体有序生长方向有着更高的电导率。Le Tonquesse 等[48]研究了磁场对滑移铸造 $CrSi_2$ 制备过程的影响，对未施加磁场样品 $CrSi_2$-r，扫描平面垂直于磁场方向样品 $CrSi_2$-v，扫描平面平行于磁场方向样品 $CrSi_2$-h 三个样品利用 EBSD 测试，结果(图 15)研究发现，磁场对 $CrSi_2$ 晶体的取向产生了明显的影响，$CrSi_2$-v 和 $CrSi_2$-h 样品的晶粒沿(0001)和(hkl0)晶面取向，滑移铸造过程中的合金颗粒在磁场环境下始终围绕 c 轴自由旋转。在平行于 c 轴方向的最高 Seebeck 系数为 200 μV/K，最高 ZT 值达到0.2。

学者们将 2 T 以上的强磁场与传统熔炼、滑移铸造工艺相结合，利用洛伦兹力、磁化力、磁力矩等效应实现了半导体材料制备过程中的性能调控，同时发现了具有大量理论和应用价值的新现象。在制备过程中，磁场对多晶半导体材料的晶体取向和纳米第二相的析出进行调控，以实现对半导体材料的导电、导热等多种性能的提升。

4 结论与展望

磁场在材料制备技术领域取得了一系列进展及

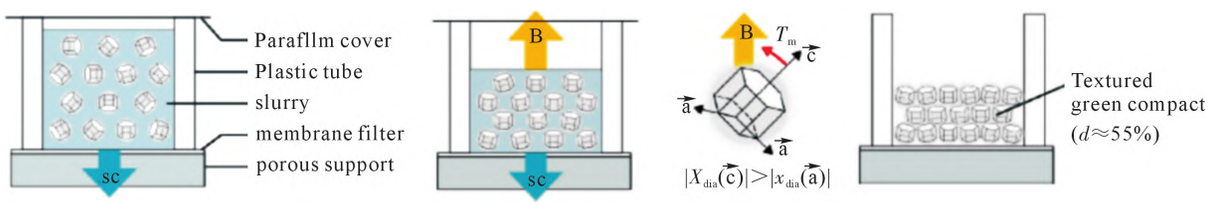


图 14 磁场下滑移铸造装置示意图[48]

Fig.14 Schematic diagram of experimental apparatus for slip casting under a high magnetic field[48]

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

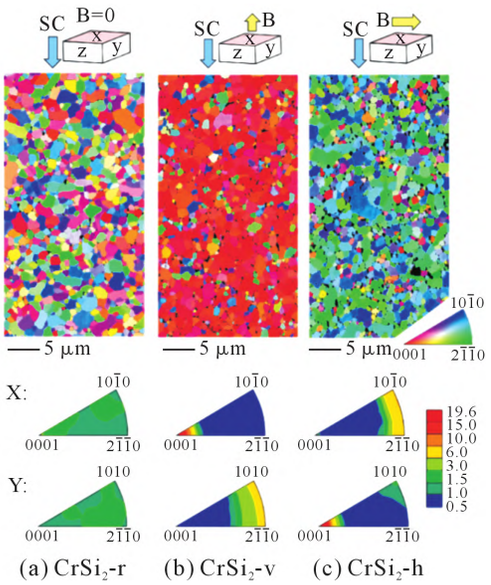


图 15 $CrSi_2$-r、$CrSi_2$-v 和 $CrSi_2$-h 表面的 EBSD 图与相应的 IPF[48]

Fig.15 EBSD maps of the surfaces of $CrSi_2$-r, $CrSi_2$-v, and $CrSi_2$-h with the corresponding IPF[48]

广泛的应用，拓宽了制备新型功能材料的方法。本文详细阐述了磁场在直拉法、水热法、熔炼和滑移铸造等工艺制备半导体材料过程中的积极作用。然而，半导体材料应用广泛。磁场与温度、气氛、元素掺杂等条件的配合并不明确，且磁场在半导体制备过程中的具体作用机理有待深一步研究。将磁场与传统半导体材料制备工艺相结合，逐步形成磁场下材料制备的基础理论和控制技术，有利于扩大磁场在材料制备过程中的应用范围。

参考文献：

[1] 王强，董蒙，孙金妹，等. 强磁场下合金凝固过程控制及功能材料制备[J]. 金属学报，2018, 54(5): 742-756.

[2] WANG Q, HE J C. High magnetic fields materials science [M]. Beijing: Science Press, 2014: 32-35.

[3] LI P W, CHEN W M, LIU W, et al. Thermodynamic phase formation of morphology and size controlled Ni nanochains by temperature and magnetic field[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(17): 7721-7726.

[4] 袁双，刘泽昆，刘家岐，等. 强磁场条件下材料可控制备的研究进展[J]. 中国材料进展，2019, 38(8): 759-767.

[5] HU L, ZHANG R R, CHEN Q W. Synthesis and assembly of nanomaterials under magnetic fields[J]. Nanoscale, 2014, 6(23): 14064-14105.

[6] LIU T, WANG Q, YUAN Y, et al. High-gradient magnetic field-controlled migration of solutes and particles and their effects on solidification microstructure: A review[J]. Chinese Physics B, 2018, 27(11): 118103.

[7] LANGE K K, Tellgren E I, Hoffmann M R, et al. A paramagnetic bonding mechanism for diatomics in strong magnetic fields [J]. Science, 2012, 337(6092): 327-331.

[8] 霍翔. 探讨电子科学技术中的半导体材料发展趋势[J]. 科技创新与应用，2016(30): 145.

[9] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials [J]. Nature Materials, 2008, 7: 105-114.

[10] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: looking back and moving forward [J]. Science, 2017, 357(6358): 1369.

[11] 王占国，郑有炓 著. 半导体材料研究进展[M]. 北京：高等教育出版社，2012.

[12] 梁歆桉，金蔚青，潘志雷. 磁场在晶体生长中的应用研究进展[J]. 无机材料学报，1999, 14(6): 833-839.

[13] STOCKMEIER L, LEHMANN L, MILLER A, et al. Dislocation formation in heavily As-doped Czochralski grown silicon[J]. Crystal Research and Technology, 2017, 52(8): 1600373.

[14] KHINE Y Y, WALKER J S. Buoyant convection during Czochralski silicon growth with a strong non-uniform,axisymmetric magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 1995, 147(3-4): 313-319.

[15] 韩玉杰，孙同年. 磁场拉晶技术简介[J]. 半导体情报，1989, 24(1): 25-30.

[16] KAKIMOTO K. Si bulk crystal growth: What and how? [J]. Advances in Crystal Growth Research, 2001:155-166.

[17] KAWADO S, MARUYAMA T, SUZUKI T, et al. Crystal perfection of silicon single crystals grown by the magnetic-field-applied Czochralski method [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1986, 133(1): 171-174.

[18] HOSHI K, ISAWA N, SUZUKI T, et al. Czochralski silicon crystals grown in a transverse magnetic field [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1985, 132(3): 693-700.

[19] RAVISHANKAR P S, BRAGGINS T T, THOMAS R N. Impurities in commercial-scale magnetic czochralski silicon: Axial versus transverse magnetic fields[J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 104 (3): 617-628.

[20] HOSHIKAWA K. Czochralski silicon crystal growth in the vertical magnetic field[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1982, 21 (9A): L545-L547.

[21] 徐严谨，苏彦庆，骆良顺，等. 磁场在材料凝固技术中的应用研究现状[J]. 稀有金属材料与工程，2012, 41(3): 548-553.

[22] HIRATA H, HOSHIKAWA K. Homogeneous increase in oxygen concentration in Czochralski silicon crystals by a cusp magnetic field[J]. Journal of Crystal Growth, 1989, 98(4): 777-781.

[23] MA M Y, OGAWA T, WATANABE M, et al. Study on defects in CZ-Si crystals grown under three different cusp magnetic fields by infrared light scattering tomography[J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 205(1-2): 50-58.

[24] CEN X R, LI Y S, ZHAN J M. Three dimensional simulation of melt flow in Czochralski crystal growth with steady magnetic fields[J]. Journal of Crystal Growth, 2012, 340(1): 135-141.

[25] WATANABE M, VIZMAN D, FRIEDRICH J, et al. Large modification of crystal-melt interface shape during Si crystal growth by using electromagnetic Czochralski method (EMCZ)[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 292(2): 252-256.

[26] TERASHIMA K, FUKUDA T. A new magnetic-field applied pulling apparatus for LEC GaAs single crystal growth[J]. Journal of Crystal Growth, 1983, 63(2): 423-425.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[27] 康俊勇,黄启圣. 低磁场中掺锗 GaAs 晶体的生长[J]. 人工晶体学报,1994, 23(4): 315-319.

[28] VIZMAN D, EICHLER S, FRIEDRICH J, et al. Three-dimensional modeling of melt flow and interface shape in the industrial liquid-encapsulated Czochralski growth of GaAs[J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 266(1-3): 396-403.

[29] DIETL T, OHNO H, MATSUKURA J, et al. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors[J]. Science, 2000, 287(5455): 1019-1022.

[30] PEARTON S J, ABERNATHY C R, OVERBERG M E, et al. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides[J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93(1): 1-13.

[31] HUANG M H, MAO S, FEICK H, et al. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers[J]. Science, 2001, 292(5523): 1897-1899.

[32] ZHOU J, XU N S, WANG Z L. Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: A study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures[J]. Advanced Materials, 2006, 18 (18): 2432-2435.

[33] LI Y B, LI Y, ZHU M Y, et al. Structure and magnetic properties of Cr-doped ZnO nanoparticles prepared under high magnetic field [J]. Solid State Communications, 2010, 150(15-16): 751-754.

[34] WANG S W, ZHONG M, LIU C, et al. Effects of Temperature on the microstructure and magnetic property of Cr-doped ZnO DMS Prepared by hydrothermal route assisted by pulsed magnetic fields [J]. Journal of Chemistry, 2013, 2013: 830372.

[35] ZHU M Y, ZHANG Z H, ZHONG M, et al. Oxygen vacancy induced ferromagnetism in Cu-doped ZnO[J]. Ceramics International, 2017, 43(3): 3166-3170.

[36] YU Z R, TARIQ M, LI W X, et al. Room temperature ferromagnetism enhanced in Al-Doped ZnO by pulsed magnetic field processing[J]. Crystal Research and Technology, 2019, 54(3): 1800223.

[37] CHIANG Y F, KUO S M, LIU C P, et al. Tuning of crystal quality and optical properties of hydrothermally synthesized ZnO nanorods by magnetic field[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148 (3): 1113-1118.

[38] ZHAO L D, TAN G J, HAO S Q, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. Science, 2016, 351(6269): 141-144.

[39] CHANG C, WU M H, HE D S, et al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane *ZT* in n-type SnSe crystals [J]. Science, 2018, 360(6390): 778-783.

[40] XU R, HUANG L L, ZHANG J, et al. Nanostructured SnSe integrated with Se quantum dots with ultrahigh power factor and thermoelectric performance from magnetic field-assisted hydrothermal synthesis[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(26): 15757-15765.

[41] LI S, LOU X N, ZOU B, et al. Introducing PbSe quantum dots and manipulating lattice strain contributing to high thermoelectric performance in polycrystalline SnSe[J]. Materials Today Physics, 2021, 21: 100542.

[42] 赵思萌. 强磁场对亚共晶 Bi-Te 合金微观组织和热电性能的影响[D]. 沈阳:东北大学,2017.

[43] LUO Y B, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Investigation on the microstructure and thermoelectric performance of magneticions doped $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ solidified under a magnetostatic field[J]. Acta Materialia, 2017, 127: 185-191.

[44] YAMAUSHI K, HAGIO T, MITSUO T, et al. Thermoelectric properties of crystal aligned higher manganese silicide fabricated by solidification under magnetic field[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2015, 54(11): 117102.

[45] LUO Y B, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Melting and solidification of bismuth antimony telluride under a high magnetic field: A new route to high thermoelectric performance[J]. Nano Energy, 2015, 15: 709-718.

[46] LUO Y, YANG J Y, JIANG Q H, et al. Effect of cooling rate on the thermoelectric and mechanical performance of $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ prepared under a high magnetic field[J]. Intermetallics, 2016, 72: 62-68.

[47] KURIBAYASHI T, SUNG M G, ITOH T, et al. Fabrication of the crystal-oriented thermoelectric material Bi_2Te_3 by slip casting under a high magnetic field[J]. Materials Transactions, 2006, 47(9): 2387-2392.

[48] LE TONQUESSE S, ZHANG W H, SRINIVASAN B, et al. Improvement of thermoelectric properties via texturation using a magnetic slip casting process-The illustrative case of $CrSi_2$[J]. Chemistry of Materials, 2022, 34(3): 1143-1156.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net