

特约专栏

碲化铋基热电半导体晶体研究

李小亚¹, 陈炎^{1,2}, 郝峰¹, 包晔峰², 陈立东¹

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷与超微结构国家重点实验室, 上海 200050)

(2. 河海大学常州校区机电学院, 江苏 常州 213022)

摘要: 碲化铋基热电半导体是中低温区高性能热电转换材料, 在微电子、计算机以及航天等领域广泛用于局部致冷与精确温控, 在工业余热回收温差发电等领域具有良好的应用前景。通过合金化和掺杂的方法, 可以增强声子散射降低晶格热导率, 优化载流子浓度提高电性能, 从而提高碲化铋基材料的热电性能。在简述碲化铋晶体结构和能带结构基础上, 综述了合金化和掺杂提高碲化铋基半导体的热电性能、碲化铋基半导体晶体生长的方法及空间微重力对碲化铋晶体区熔生长的影响, 并展望了利用天宫二号空间实验室开展碲化铋基晶体生长及其相关研究。

关键词: 碲化铋; 合金化掺杂; 热电性能; 晶体生长; 空间微重力

中图分类号: V524 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)04-0270-09

Research on Bismuth Telluride Based Thermoelectric Semiconductor Crystals

LI Xiaoya¹, CHEN Yan^{1,2}, HAO Feng¹, BAO Yefeng², CHEN Lidong¹

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

(2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou 213022, China)

Abstract: Bismuth telluride based thermoelectric semiconductors are high performance thermoelectric materials over the low to medium temperature range (~300 degree C), which have found important applications in local thermoelectric cooling and precise temperature control in the fields of micro-electronics, computer and aerospace, and have prospect in industrial waste heat recovery for thermoelectric generation. Alloying and doping are effective ways to improve thermoelectric properties of bismuth telluride by enhancing the phonon scattering to reduce the lattice thermal conductivity, and optimizing the carrier concentration to increase power factor. In this article, after brief introduction to the crystal structure and band structure of bismuth telluride, we reviewed the enhancement of thermoelectric properties of bismuth telluride by alloying and doping, the growth of the bismuth telluride crystals as well as the effect of space microgravity on the growth of bismuth telluride crystals by zone melting process. We also prospected the growth of a bismuth telluride based crystal on board the TG-2 Space Lab and its related research.

Key words: bismuth telluride; alloying and doping; thermoelectric properties; crystal growth; space microgravity

1 前言

热电转换技术是利用热电半导体材料的赛贝克效应和珀尔帖效应, 实现热能和电能直接相互转换, 包括

热电发电和热电致冷。以热电发电技术为核心、放射性同位素发热体为热源的同位素温差电池具有体积小、结构紧凑、没有活动部件、可靠性高、寿命长等特点, 作为深空探测电源和特种军用电源已经获得了重要的应用^[1]。同时, 热电发电技术还是一种绿色能源技术, 被认为是应对能源危机和环境问题的方案之一^[2]。热电致冷具有致冷速度快、灵敏度高、工作时无噪音、不释放有害物质、能在任意角度安装运行、精确温度控制及可靠性高等优点, 在航空航天、军用电子及半导体行业致冷温控等领域获得了广泛的应用^[3]。在温差一定的条件

收稿日期: 2017-01-16

基金项目: 中国载人空间站工程项目(TGJZ80701-2-RW024);
中国科学院空间科学战略性先导科技专项
(XDA04020202-11-1)

第一作者: 李小亚, 男, 1966年生, 研究员, Email:
xyli@mail.sic.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.04.04

下热电转换效率取决于热电转换材料的性能,通常用材料的无量纲性能优值(ZT)综合表征, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$,其中 α 是赛贝克系数, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ 是热导率,由载流子热导率(κ_c)和晶格热导率(κ_l)组成^[4]。 α 、 σ 、 κ 相互关联,必须协同调控,在提高材料的电性能的同时降低热导率,或者在不降低/少降低材料电性能的同时大幅度降低热导率,才能显著提高材料 ZT 值^[5]。目前,实用热电转换材料的 ZT 值不高,成为制约热电转换技术广泛应用的瓶颈。

碲化铋(Bi_2Te_3)是由V、VI族元素构成的化合物,碲化铋基合金是中低温区($\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$)性能良好的热电半导体材料,20世纪中叶被发现、研究并获得应用。目前在微电子、计算机以及航天等诸多领域广泛用于局部致冷与精确温控,在工业余热回收热电发电和太阳能光电-热电复合发电方面具有广阔的应用前景。虽然碲化铋基热电发电和制冷器件已经商业化,但是碲化铋基材料到目前仍然是热电领域的研究热点^[6-12]。本文概述了碲化铋基材料的结构、性能、制备方法及其空间微重力生长的影响,并展望了利用天宫二号空间实验室开展碲化铋基晶体生长及其相关研究。

2 结构与性能

Bi_2Te_3 的晶体结构属斜方晶系, $\bar{R}3m$ 空间群,沿 c 轴方向为六面体层状结构(图1),同层原子种类相同,层间呈 $\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ 原子排布,其中, $\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ 之间以共价键和离子键相结合, $\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}$ 之间为共价键,而相邻 $\text{Te}^{(1)}$ 、 $\text{Te}^{(1)}$ 原子间以范德华键结合,在这两个相邻的 Te 原子层间容易发生解理,解理面是垂直于晶体 c 轴

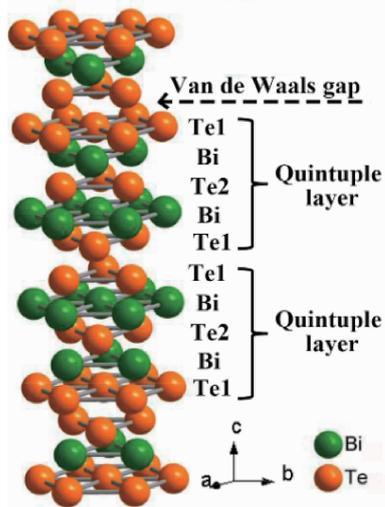


图1 Bi_2Te_3 的晶体结构^[13,14]

Fig. 1 Crystal structure of Bi_2Te_3 ^[13,14]

的(0001)面^[13,14]。

Bi_2Te_3 的能带结构复杂,晶体的对称性在导带和价带各造成了6个简并的能谷(图2)^[14],可有效提高态密度有效质量;能带结构呈各向异性^[13]。 Bi_2Te_3 是窄禁带半导体化合物,在293 K的禁带宽度为0.13 eV,并随温度的升高而减小,其温度系数为 $-9.5 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ^[15]。

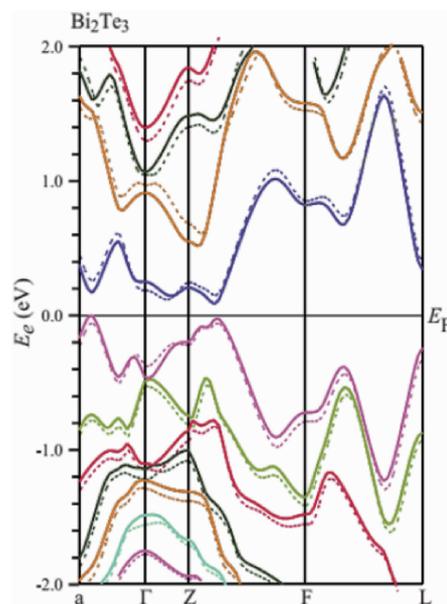


图2 Bi_2Te_3 的能带结构(实线和虚线分别代表考虑和不考虑 $p_{1/2}$ 修正的结果)^[14]

Fig. 2 Band structure of Bi_2Te_3 (solid and dotted lines are considering and not considering $p_{1/2}$ correction results, respectively) ^[14]

Bi_2Te_3 在力学特性和能带结构上的各向异性导致其热电传输特性也具有各向异性。沿垂直于解理面方向的电子迁移率是沿平行于解理面方向数值的1/4,而沿垂直于解理面方向的空穴迁移率是沿平行于解理面方向数值的1/3,因而沿平行于解理面方向的电导率是沿垂直于解理面方向的3~4倍^[16];沿平行于解理面方向的热导率是沿垂直解理面方向的1.5~2倍左右^[17,18];而赛贝克系数在这两个方向上基本相等^[18]。这种各向异性在 Bi_2Te_3 的单晶中表现最为显著,对于多晶 Bi_2Te_3 ,尽管多晶体中各个晶粒的取向各不相同,但由于材料生长时各晶粒的解理面总是趋向于平行于生长方向,因此会表现出与单晶体类似的各向异性,所以,无论是单晶还是多晶 Bi_2Te_3 材料其热电传输特性都呈现出较为明显的各向异性^[18,19]。由于电导率的各向异性程度明显大于热导率, Bi_2Te_3 的热电性能优值在沿平行于解理面的方向具有最大数值,因此,实际应用中都是沿着与解理面平行的方向切割元件。

Bi_2Te_3 容易产生反结构缺陷^[20],Bi取代Te形成受主

掺杂, Te 取代 Bi 形成施主掺杂。当 Bi_2Te_3 中存在多余的 Bi 或者 Te, 就会自然成为 P 型或者 N 型。 Bi_2Te_3 在 300 K 附近具有最大热电性能优值, P 型、N 型的最大热电性能优值分别约为 $1.8 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 和 $2.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, 对应的最佳电导率、赛贝克系数和热导率分别为: $1.0 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $185 \mu\text{VK}^{-1}(\text{P}) / -205 \mu\text{VK}^{-1}(\text{N})$, 和 $1.9 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$, Bi_2Te_3 的热电性能优值并不高^[21]。

合金化和掺杂是提高热电半导体材料性能优值的有效方法。理论研究表明^[17], 合金化使溶质原子以替位或者间隙原子的方式进入基体晶格点阵中形成点缺陷, 在短程范围内引起变形, 对波长与之相当的短波声子有较强的散射作用, 从而明显地降低材料的晶格热导率, 而对波长相对较长的载流子不会产生较强的散射作用, 不明显降低载流子迁移率, 这要求合金化元素具有相似的价电子结构, 不至于明显改变其能带结构。合金化增加基体材料的禁带宽度, 抑制少数载流子的本征激发, 及赛贝克系数的下降, 和载流子热导率的上升。合金化还有助于提高掺杂原子的固溶度, 达到最佳的掺杂水平。掺杂同样可以在基体晶格中形成点缺陷, 散射声子降低晶格热导率, 还可以优化载流子浓度提高电性能, 从而提高材料的热电性能优值。

Sb 与 Bi、Se 与 Te 是同族元素, 可以分别形成 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Se_3 化合物, Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 的晶体结构与

Bi_2Te_3 基本相同, 能带结构也很相似, 也具有明显的各向异性, 但是, 其热电性能较差。 Bi_2Te_3 能够分别与 Bi_2Se_3 和 Sb_2Te_3 在整个组分范围内形成三元连续固溶体合金, Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 和 Sb_2Se_3 还可以在相当宽的组分范围内形成三元固溶体合金。

对于 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 固溶体合金 ($x \sim 0.1$), 随着 Bi_2Se_3 含量的增加, 载流子浓度增加, 合金的电导率 σ 随之增加 (图 3a), 而赛贝克系数 α 的绝对值减小 (图 3b), 室温电导率从 $0.85 \times 10^5 \text{S/m}$ ($x=0$) 增加到 $1.33 \times 10^5 \text{S/m}$ ($x=0.1$), 而室温赛贝克系数从 $-203.0 \mu\text{V/K}$ ($x=0$) 下降到 $-171.6 \mu\text{V/K}$ ($x=0.1$); 功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 先增大而后减小 (图 3f), 当 $x=0.07$ 时具有最大值, 约为 $45.4 \times 10^{-4} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$; 随 Bi_2Se_3 含量增加, 合金散射以及载流子对声子的散射作用增强, 合金的晶格热导率 κ_L 显著减小 (图 3d), 室温晶格热导率从 $1.5 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 降低到 $0.7 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$, 室温总的热导率 κ 从 $2.1 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 下降到 $1.6 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ (图 3c)。无量纲性能优值 ZT 值先增大后减小 (图 3e), 当 $x=0.07$ 时具有最大值, 为 0.83, 即 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.93}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.07}$ 为最佳合金组分。Yang J^[22] 研究发现 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 在 $x=0.025 \sim 0.15$ 的组分范围内, 当 $x>0.05$ 时, ZT 值迅速下降, 这与随着 Bi_2Se_3 组分增加合金性能优值先增后降的变化趋势是一致的。

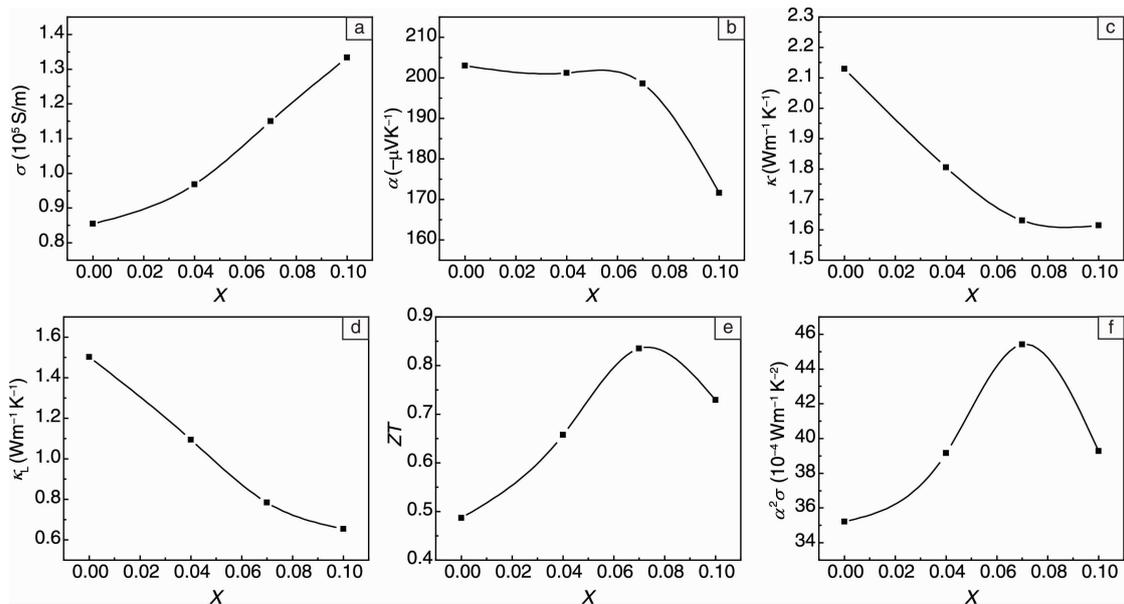


图 3 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ 固溶体合金 ($x \sim 0.1$) 热电传输特性随 Bi_2Se_3 含量变化 (300 K)

Fig. 3 Thermolectric transport properties of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x$ solid solution alloys ($x \sim 0.1$) as a function of content variation of Bi_2Se_3 (300 K)

以 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.93}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.07}$ 为基体开展 TeI_4 掺杂量对热电性能影响的研究表明^[23], TeI_4 相当于施主掺杂剂, 合金的电子浓度随着掺杂量增加而增大, 电导率随之增

大, 而赛贝克系数的绝对值减小, 电子热导率随之增大。晶格热导率因载流子及离子杂质对声子的散射作用增强而减小, 由于电子对热导率的贡献占主导作用, 总的热

导率在室温随掺杂量增加而增大。当掺杂量为 0.08wt% 时,合金的室温最大性能优值 Z 达到 $2.9 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, 接近文献^[24, 25]报道的 $Z \sim 3.0 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 固溶体合金具有较强的 P 型特性,容易发生轨道简并,难以获得理想的性能优值,通常采用过量的 Te 掺杂,以调节合金的载流子浓度^[26]。首先在固定合金组分为 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.85}$ 的条件下,研究了 Te 掺杂量对热电传输特性的影响^[27],以此确定最佳掺杂量,然后再研究合金组分变化的影响^[28]。对于 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.15}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.85}$ 合金,额外的 Te 相当于施主掺杂,随着 Te 含量增加,载流子(空穴)浓度降低,使电导率随之减小而赛贝克系数增大,电子热导率减小;载流子对声子的散射作用减弱,而第二相的存在又构成了对声子的散射作用且逐渐增强,这两种散射机制的共同作用使晶格热导率在较低温度时先减小而后增大。当 Te 的含量为 3wt% 时,合金具有最大的性能优值^[27]。

对于 3wt% Te 掺杂的 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ 合金,随着 Bi_2Te_3 含量增加,减少了反结构缺陷的产生,使得合金的载流子浓度降低,电导率随之减小而赛贝克系数增大(图 4a 和 4b),室温电导率从 $4.0 \times 10^5 \text{S/m}$ ($x=0$) 降低至 $0.9 \times 10^5 \text{S/m}$ ($x=0.26$),室温赛贝克系数从约 $100 \mu\text{V/K}$ ($x=0$) 增加到 $220 \mu\text{V/K}$ ($x=0.26$);随着载流子浓度减小,电子热导率也随之降低,但是由于载流子对声子的散射作用减弱,以及合金散射作用的增强,晶格热导率先增大而后减小,总的热导率随 Bi_2Te_3 含量增加而一直降低(图 4c),室温热导率从约 $3.8 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ 降低到 $1.5 \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$;室温的无量纲性能优值 ZT 随着 Bi_2Te_3 含量增加而增大(图 4d),而组分为 $x=0.24$ 的合金在 350 K 具有最大的 ZT , 达到 1.14,对应的最佳合金组分为 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.24}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.76}$ ^[28],其室温性能优值 Z 与文献^[25, 29]报道的相当。

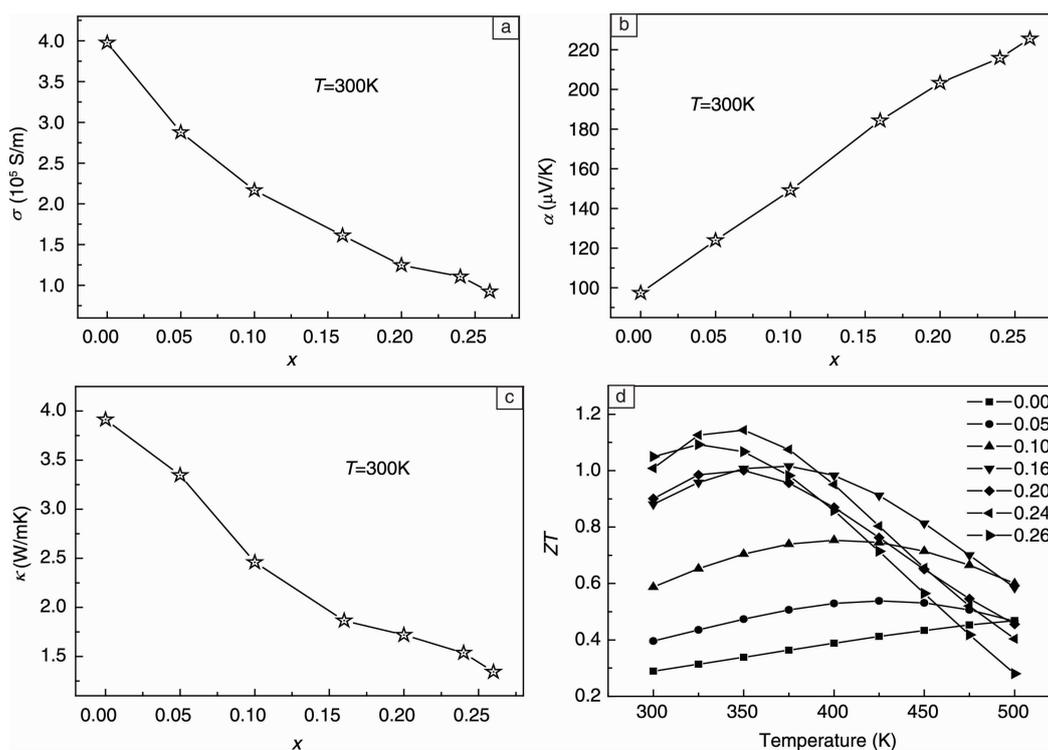


图4 3wt% Te 掺杂 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ ($x \sim 0.26$) 合金的电导率(a)、赛贝克系数(b)、热导率(c)和无量纲性能优值(d)随 Bi_2Te_3 含量变化

Fig. 4 The electrical conductivity (a), Seebeck coefficient (b), thermal conductivity (c) and dimensionless figure of merit (d) of the $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ solid solution alloys ($x \sim 0.26$) doped with 3wt% Te

对于 Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2Se_3 三元合金,非掺杂状态呈 P 型,Jeon^[30]的研究显示其热电性能优值不高。热电传输理论认为,本征热电半导体的性能优值 Z 与其态密度有效质量 m^* 、载流子迁移率 μ 及晶格热导率 κ_L 相关, $Z \propto (\mu/\kappa_L (m^*/m_0)^{3/2})$ 。对于 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.95-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}$,

Yim^[31]研究发现,当 x 为 0.05, 0.25 和 0.7 时, $(\mu/\kappa_L (m^*/m_0)^{3/2})$ 出现峰值,他认为在这几个成分点通过掺杂有可能获得高性能优值的 N 型、P 型材料,并采用 SbI_3 和过量 Te 分别对 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 、 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ 合金进行了掺杂优化,

当 SbI_3 掺杂的 N 型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 的电阻率约为 $10 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 时, 获得最大的室温热电性能优值 $Z = 3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, 当过量 Te 掺杂的 P 型 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ 的电阻率约为 $10.7 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ 时, 合金获得最大的室温热电性能优值 $Z = 3.4 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。Ettenberg^[32] 研制的过量 Te 掺杂的 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ 合金的热电性能优值更是达到了 $3.6 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

从现有的文献看, 在 Bi_2Te_3 合金化、掺杂以提高其热电性能优值的研究方面, 国内开展了大量的工作, P 型、N 型的性能优值分别达到了 $3.3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 和 $2.9 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$, 但是与国外的 $3.6 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 和 $3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 还是有差距的, 国外在这方面的研究工作更加深入细致。

3 碲化铋基晶体生长

Bi_2Te_3 及其合金具有结构性能各向异性的特点, 晶粒随机取向的多晶体其热电性能优值相对较低, 单晶体或者晶粒取向基本一致的多晶体具有良好的热电性能优值。从晶体的完整性看, 单晶体的性能应该优于取向一致的多晶体, 但是由于晶体结构中结合力弱的解理面的存在, 与多晶体相比, 单晶体特别容易解理产生裂纹, 使单晶体材料的电阻率增大, 热电性能优值反而下降, 所以实际应用的碲化铋基材料是取向一致的多晶锭。取向一致的碲化铋基多晶体在实验室制备的主要过程包括: 前处理、晶体生长和后处理。

(1) 前处理: 即晶体生长的准备工作。首先, 按照合金配比称量高纯原料, 装入石英安瓿中, 然后在还原气氛中熔炼并充分反应, 冷却凝固成铸锭。

(2) 晶体生长: 将铸锭置于晶体生长炉中, 按照设定工艺参数, 完成晶体生长。碲化铋基晶体生长方法包括布里奇曼法 (Bridgman)^[30,31]、区熔法 (Zone Melting)^[27,28,32] 和直拉法 (Czochralski)^[33], 常用的方法是布里奇曼法和区熔法, 国内生产厂家基本上都采用区熔法。

布里奇曼法

晶体生长的工艺参数—固液界面前沿的温度梯度、晶体生长速度对晶锭质量的影响至关重要。Yim^[34] 在固定温度梯度 (25 K/cm) 的条件下, 系统地研究了晶体生长速度对布里奇曼法生长 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ 三元合金晶体的微观组织结构和热电传输特性的影响。N 型是 SbI_3 掺杂的 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.75}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 单相合金, 快速生长 ($\sim 4 \text{cm/h}$) 导致成分过冷, 形成薄片状组织, 而慢速生长 ($\sim 0.6 \text{cm/h}$) 可以抑制成分过冷, 薄片组织消失; P 型是过量 Te 掺杂的 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.7}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ 双相合金 (基体为 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ 固溶体, 第二相是 Te

和少量的 Bi, Sb 和 Se), 晶体过快的生长 ($\sim 8 \text{cm/h}$) 导致第二相沿解理面和晶界呈厚片状析出, 而慢速生长 ($\sim 0.6 \text{cm/h}$) 时第二相以不连续薄片在基体上分散析出; 随着晶体生长速度的降低, N 型、P 型合金的室温赛贝克系数增加, 晶格热导率和总热导率降低, N 型的电阻率下降, 而 P 型的电阻率增加, 热性能优值显著提高。可见, 较慢的晶体生长速度, 有利于改善 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ 合金的微观组织结构的均匀性, 提高合金的热电性能优值。Custodio^[35] 研究显示, 当温度梯度很小 (5 K/cm) 时, 即使晶体生长速度很慢 (0.5 ~ 1.6 mm/h), N 型 Bi_2Te_3 也会出现富 Te 的第二相, 降低材料的赛贝克系数及性能优值, 这与固液前沿熔体成分过冷有关。Volpian^[36] 总结了避免出现成分过冷而引起 Te 分凝等不均匀性的晶体生长条件: $v(dT/dx)^{-1} < 2.5 \times 10^{-4} \mu\text{m}^2\text{K}^{-1}\text{s}^{-1}$, 其中 v 为晶体生长速度, dT/dx 为温度梯度。

布里奇曼法分为垂直布里奇曼法 (又叫坩埚下降法) 和水平布里奇曼法。Ettenberg^[32] 比较了垂直和水平布里奇曼法生长的 N 型、P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ 三元合金晶体的热电性能。合金的组分和掺杂剂与文献 [31] 相同, 以取得最大性能优值的电阻率 ($\sim 1.1 \text{m}\Omega\text{cm}$) 为比较参照。对于 P 型合金, 两种方法制备的晶锭, 65% 的长度到达电阻率标准; 沿晶锭长度方向电阻率迅速增加 70%, 这与富 Te 第二相的出现有关; 热电性能优值基本相当, 最大优值达到 $3.6 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。对于 N 型合金, 水平法生长的晶锭的电阻率沿着长度方向平稳地增加, 没有电阻率稳定段, 而垂直法生长晶锭的电阻率稳定段达到 65%, 这使得水平法晶锭的高优值收得率明显降低, 两种方法生长的晶锭的最大性能优值均达到 $3.2 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

区熔法

对于区熔法, 除了温度梯度和生长速度, 还有熔区宽度对晶体生长的质量产生重要影响。蒋俊^[37] 归纳整理了工艺参数对区熔晶棒的影响。若固液界面附近的径向温度梯度太小, 在壁部容易产生寄生核, 形成新的晶体生长中心, 引发多晶生长; 若纵向温度梯度较大, 虽利于抑制因组分过冷而出现第二相 (碲), 但这意味着提高熔区的温度或降低晶体的温度, 若把晶体的温度降得过低, 短距离内温差过大会造成较大的热应力, 从而使其更容易发生解理或开裂。同样, 较大的生长速率也会导致晶体结构的完整性下降。对于 P 型合金, 由于 Te 超过化学计量比, 在晶体生长后期有可能发生局部组分过冷而出现第二相, 采用短熔区生长晶体时, 组分按一次区熔的规律分布, 由分凝造成熔体组分的变化相对较小, 出现组分过冷的程度小, 发生组分过冷的临界条件为: $G = mC_L V(1 - k_0) / Dk_0$, 式中 G 为熔区的温度梯度, V 为

熔区的移动速率, m 为液相线斜率, C_L 为融体中主要杂质浓度, k_0 为杂质的分凝系数, D 为杂质的扩散系数。当熔体中温度梯度 $G > mC_L V(1-k_0)/Dk_0$ 时, 即可防止组分过冷的现象。实践表明, 在保证晶体不发生解理的前提下, 采用较大的温度梯度和较小的生长速率, 有利于避免或延迟因组分过冷而出现第二相(Te)。

区熔法也分垂直和水平区熔法。Ettenberg^[32] 也比较了垂直和水平区熔法生长的 N 型、P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 三元合金晶体的热电性能, 还与布里奇曼法的生长进行了比较。对于 P 型合金, 水平法制备的晶锭, 80% 的长度到达电阻率标准, 而垂直法制备的晶锭, 在整个长度方向电阻率比较稳定, 比布里奇曼法的收得率高。对于 N 型合金, 水平法生长晶锭的电阻率沿着长度方向平稳地增加, 没有电阻率稳定段, 与水平布里奇曼法相似; 而垂直法生长的晶锭存在电阻率稳定段, 其长度与晶锭长度有关, 垂直区熔法较其它工艺方法更容易控制掺杂剂, 因而晶锭质量稳定。区熔法生长的晶锭的最大热电性能优值 P 型达到 $3.6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, N 型达到 $3.2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, 与布里奇曼法相当。垂直区熔法被认为是生产高性能优值、高收得率碲化铋基合金晶锭最好和最容易操作技术, 因此众多生产厂家采用该方法制备碲化铋基合金晶锭。

虽然不同的晶体生长方法—垂直/水平的布里奇曼法和区熔法获得晶体材料的最大热电性能优值基本一样, 但是晶锭的收得率—电阻率达标稳定段的长度却相差很大, 尤其是水平布里奇曼法和区熔法生长的 N 型合金的电阻率沿晶体长度方向一直增长, 没有稳定段, 这表明合金晶锭的成分不均匀。即使在晶锭的电阻率稳定段内, 其微区热电性能也可能存在较大的差异, Yamashita^[38] 对 P 型、N 型二元合金微区热电性能表征结果证明了这一点。合金的热电性能与其成分尤其是掺杂浓度密切相关, 合金成分与晶体生长固液界面前沿熔体的状态密切相关, 在晶体生长过程中如果固液界面前沿熔体的溶质富集层保持稳定, 晶锭的轴向成分会基本稳定, 可以优化晶体生长工艺参数获得目标成分和掺杂浓度, 但是由于地球重力导致的浮力对流及附壁效应, 再加上界面前

沿熔体存在径向温度梯度, 会导致界面前沿溶质富集层存在径向浓度梯度, 导致晶锭成分和性能的不均匀; 对于水平布里奇曼法和水平区熔法, 晶体生长的固液界面与重力平行, 重力的作用会导致固液界面前沿熔体充分混合, 溶质富集层难以保持, 生长的晶锭沿长度方向的溶质浓度会逐渐增加。

(3) 后处理: 对晶锭进行退火处理, 消除应力, 防止晶体解理, 调整载流子浓度等进一步优化材料性能。Yim^[34] 对 N 型、P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Te}_3-\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 合金的退火 (390 °C-1000 h) 研究显示, 对于快速生长的 N 型合金, 退火可以显著提高其热电性能优值, 而对慢速生长的 N 型合金和不论快速或者慢速生长的 P 型合金, 退火对热电性能很小。Yamashita^[39] 对快速生长的掺杂 N 型 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ 、P 型 $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ 二元合金进行的短时退火研究也得到了类似结果。

4 空间微重力下碲化铋基热电半导体晶体生长

Bi_2Te_3 的热电性能优值并不高, 经过合金化和掺杂, 其性能优值得到显著提高, 但是却增加了碲化铋基合金组分的复杂程度, 凸显重力下区熔的固有问题—重力导致的浮力对流和附壁效应, 使碲化铋基合金晶锭的成分和性能波动较大, 使碲化铋基合金热电性能的提高幅度不如预期。空间微重力可以消除重力导致的浮力对流和附壁效应, 有望提高区熔生长碲化铋基合金成分均匀性和热电性能。

Koenig^[40] 利用俄罗斯“和平号”空间站完成了 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 晶体的空间区熔生长。金相观察显示, 地面样品有明显的条纹, 而空间样品则没有(图 5), 表明空间样品的微观偏析远没有地面样品严重, 这是由于在空间微重力下碲化铋基熔体的热浮力瑞利数 Ra_t 和溶质浮力瑞利数 Ra_c 较低, 远低于从稳态对流向非稳态对流转变的临界值。样品轴向成分分析显示, Te 沿轴向分布经过生长初期及多晶形成区急剧下降, Te 浓度缓慢连续升高, 没有出现初始过度区, 对流控制生长的 PFANN 模型可以

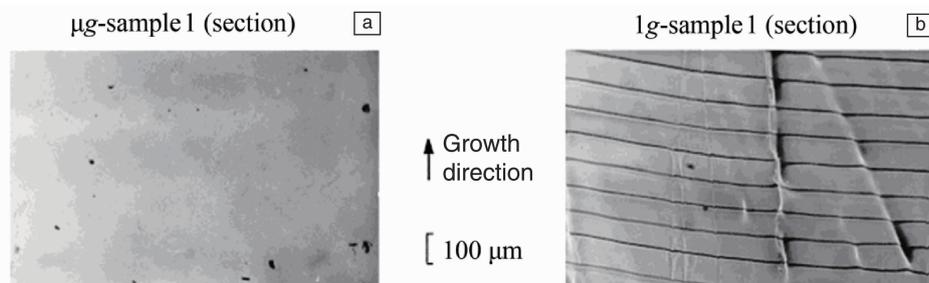


图 5 空间(a)和地面(b)生长的 P 型 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品金相照片, 显示地面样品有条纹^[40]

Fig. 5 Metallographic photos of the space- (a) and ground- (b) grown P-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ samples, showing striation free for space sample^[40]

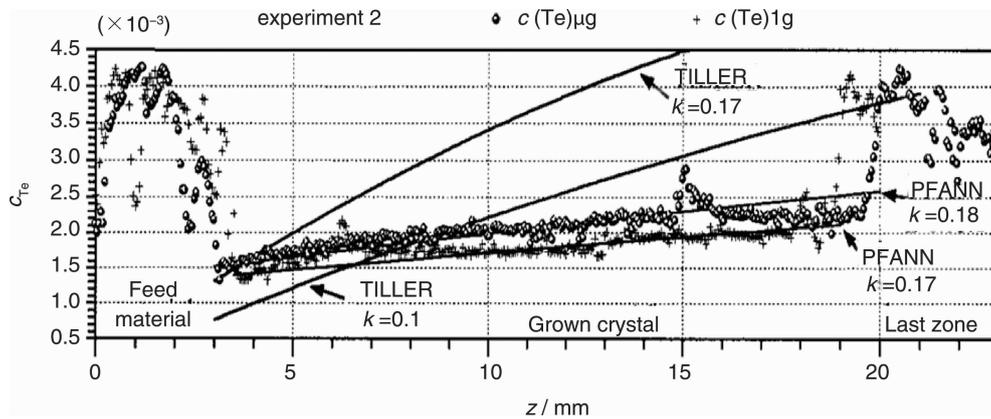


图 6 空间和地面 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品 Te 组分轴向分布^[40]

Fig. 6 Axial distribution of the Te component of the space- and ground-grown P-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ samples^[40]

很好拟合空间样品的 Te 测量浓度 (图 6), 也就是说空间样品的轴向 Te 浓度分布显示对流控制行为。与地面样品相比, 空间微重力减弱对流传质传热, 但似乎并未导致 Te 浓度的扩散控制分布, 分析认为这是由于空间和地面样品的实际 Te 有效浓度分布系数接近所致。Bi 和 Sb 的轴向分布在生长初期过渡阶段快速上升后进入水平稳定区 (图 7), 符合扩散控制的 TILLER 模型, 表明在空间微重力和地面重力下 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品的 Bi 和 Sb 组元服从扩散控制为主的轴向分布。Te 和 Bi/Sb 轴向分布呈现明显差异, 主要是由于 Te, Bi 和 Sb 对对流敏感性不同。样品径向成分分析表明, Te 径向分布存在偏析, 空间样品 Te 径向分布的均匀性明显优于地面样品, Te 径向偏析的原因可能是生长界面的曲率和浓度边界层厚度的变化。而空间微重力下区熔生长的 P 型碲化铋基样品的热电传输特性有待进一步的研究。

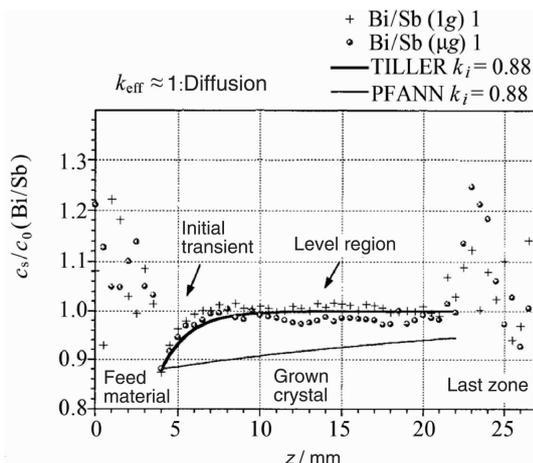


图 7 空间和地面 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 样品 Bi/Sb 比的轴向分布^[40]

Fig. 7 Axial distribution of the Bi/Sb ratio of the space- and ground-grown P-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ samples^[40]

Zhou^[41] 利用俄罗斯“光子号”返回式卫星完成了 N 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 晶体的区熔生长。X-射线衍射分析发现, 空间样品的衍射峰强度高于地面样品, 而且其半峰宽值比地面样品小, 如空间样品 (1010) 面和 (015) 面的半峰宽值分别为 0.35° 和 0.25° , 而地面样品 (1010) 面和 (015) 面的半峰宽值分别为 0.55° 和 0.35° , 表明空间样品的结晶性优于地面样品, 这主要是由于在空间微重力条件下, 浮力引导对流现象被严重减弱, 从而提高了空间生长结晶性。轴向、径向成分分析发现, 空间样品的轴向成分波动明显小于地面样品。对于空间样品, Bi 组分在名义成分上下波动; Se 组分在生长初期高于名义组分, 当晶体长度达到 6 mm, Se 组元在名义组分上下波动, 这是因为 Se 组元的有效偏析系数大于 1; Te 组分在生长初期低于名义组分, 进入稳定生长阶段后在名义组分上下波动。空间和地面样品 Bi, Se, Te 组元的径向成分波动基本相同。组元径向偏析取决于晶体的实际生长速度和径向温度场熔体传热传质^[42, 43]。微重力下熔体浮力对流减弱, 熔体流动受表面张力驱动, 边缘表面张力更大。在晶体生长过程中施加了旋转磁场 (1 mT, 100 Hz), 以控制表面张力, 使熔体流动平稳。微重力和旋转磁场双重作用下, 空间样品的径向成分偏析与重力浮力对流所引起偏析相当。对样品的热电传输特性进行了表征, 空间样品的室温电导率为 $0.75 \times 10^5 \text{ S/m}$, 比地面样品高 29% (图 8a) 这主要是由于空间样品的结晶性较好, 晶格缺陷浓度较低, 载流子迁移率较高; 空间和地面样品的赛贝克系数和热导率的变化趋势和数值基本相同 (图 8b, 8c); 空间和地面样品室温的 ZT 值分别为 1.14 和 0.88 (图 8d), 与地面样品相比, 空间样品的 ZT 值提高了约 29%, 这主要是因为微重力条件下空间样品结晶性优良, 提高了电导率。Zhou^[44] 还对空间和地面

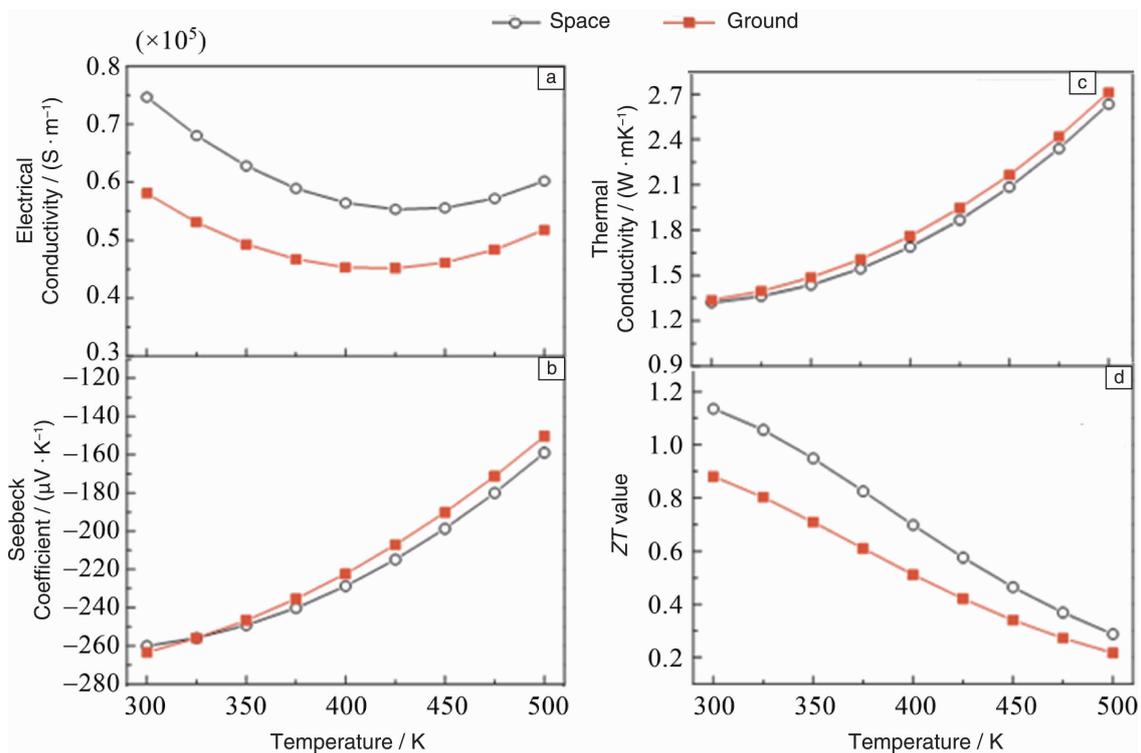


图8 空间和地面 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 样品的电导率(a), 赛贝克系数(b), 热导率(c)和性能优值 ZT(d) 随温度的变化

Fig. 8 Dependence of electrical conductivity (a), seebeck coefficient (b), thermal conductivity (c) and the dimensionless figure of merit ZT (d) on temperature for the space- and ground-grown $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ samples

生长的 N 型 $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ 样品的低温 (~ 300 K) 电阻率、热导率进行了表征, 样品的低温电阻率和热导率没有明显差异。N 型碲化铋基样品空间微重力下区熔生长的溶质运输规律有待深入研究阐述。

5 结语

碲化铋基热电半导体晶体材料是热电致冷和中低温热电发电的重要材料, 工业界迫切希望提高其热电性能以拓宽应用领域。合金化和掺杂是提高其热电性能的有效途径, 但是增加合金成分的复杂程度, 凸显了重力导致的浮力对流和附壁效应, 使碲化铋基合金晶体的成分和性能波动较大, 热电性能的提高幅度不如预期。随着我国空间技术的发展, 天宫二号空间实验室的建立, 为深入开展碲化铋基合金空间微重力晶体生长研究提供了条件。作者课题组利用天宫二号空间实验室, 进行了 P 型碲化铋基材料空间微重力区熔生长, 希望通过天地样品对比研究, 认识多组元碲化铋基合金晶体生长过程中溶质运输的内在规律, 揭示碲化铋基合金组分变化对材料热电协同运输关联性的影响; 同时, 还希望获得组分均匀的高质量碲化铋晶体, 为提高热电材料的性能优值提供科学依据。

参考文献 References

- [1] Wikipedia. *Radioisotope Thermoelectric Generation* [EB/OL]. (2016-12-16) [2016-12-24]. https://en.wikipedia.org/wiki/Radioisotope_thermoelectric_generator
- [2] Tritt T M. *Science* [J], 1999, 283: 804-805.
- [3] Wikipedia. *Thermoelectric Cooling* [EB/OL]. (2016-11-11) [2016-12-24]. https://en.wikipedia.org/wiki/Thermoelectric_cooling.
- [4] Tritt T M. *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II, Semiconductors and Semimetals* [M]. New York: Academic Press, 2000.
- [5] Snyder J G, Eric S, Toberer. *Nature Materials* [J], 2008 (7): 105-114.
- [6] Dehkordi A M, Zebarjadi M, He J, et al. *Materials Science & Engineering R Reports* [J], 2015, 97:1-22.
- [7] Patel M M, Soni P H, Desai C F. *Journal of Crystal Growth* [J], 2015, 432:33-36.
- [8] Liu Y F, Zhou M G, He J. *Scripta Materialia* [J], 2015, 111:39-43.
- [9] Lim Y S, Song M, Lee S, et al. *Journal of Alloys & Compounds* [J], 2016, 687: 320-325.
- [10] Park J G, Lee Y H. *Current Applied Physics* [J], 2016, 16(9): 1202-1215.
- [11] Devender, Gehring P, Gaul A, et al. *Advanced Materials* [J], 2016, 28:6436-6441.
- [12] Lamuta C, Cupolillo A, Politano A, et al. *Physica Status Solidi* [J],

- 2016, 253(6): 1082–1086.
- [13] Goldsmid H J. *Springer* [J], 2010; 339–357.
- [14] Huang B L, Kaviani M. *Physical Review B*, 2008, 77(12): 25–49.
- [15] Austin I G. *Proceedings of the Physical Society* [J], 1958, 72: 545–552.
- [16] Delves R T, Hazelden D W, Goldsmid H J, et al. *Proceedings of the Physical Society* [J], 1961, 78(5): 838.
- [17] Gao Min(高敏). *Thermoelectric Conversion and Its Application* (温差电转换及其应用) [M]. Beijing: Weapons Industry Press, 1996, 70–72, 168.
- [18] Taylor P J, Maddux J R, Jesser W A, et al. *Journal of Applied Physics* [J], 1999, 85(11): 7807–7813.
- [19] Caillat T, Carle M, Pierrat P, et al. *Journal of Physics & Chemistry of Solids* [J], 1992, 53(8): 1121–1129.
- [20] Miller G R, Li C Y. *Journal of Physics & Chemistry of Solids* [J], 1965, 26(1): 173–177.
- [21] Sommet J. *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments* [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2001.
- [22] Yang J Y, Aizawa T, Yamamoto A, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2000, 312(16): 326–330.
- [23] Jiang Jun, Chen Lidong, Yao Qin, et al. *Materials Chemistry & Physics* [J], 2005, 92(1): 39–42.
- [24] Fleurial J P, Gaillard L, Triboulet R P. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [J], 1988, 49: 1237.
- [25] Ufimtsev V B, Osvensky V B, Bublik V T, et al. *Advanced Performance Materials* [J], 1997, 4(2): 189–197.
- [26] Hyun D B, Oh T S, Hwang J S, et al. *Scripta Materialia* [J], 2001, 44(3): 455–460.
- [27] Jiang Jun(蒋俊), Li Yali(李亚丽), Xu Gaojie(许高杰), et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(A02): 404–407.
- [28] Jiang Jun, Chen Lidong, Bai Shengqiang, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2005, 277(1–4): 258–263.
- [29] Yelgel O C, Srivastav G P. *Journal of Applied Physics* [J], 2013, 113(7): 073709.
- [30] Jeon H W, Ha H P, Hyun D B, et al. *Journal of Physics & Chemistry of Solids* [J], 1991, 52(4): 579–585.
- [31] Yim W M, Fitzke E V, Rosi F D. *Journal of Materials Science* [J], 1966, 1(1): 52–65.
- [32] Ettenberg M H, Maddux J R, Taylor P J, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 1997, 179(3–4): 495–502.
- [33] Ivanova L D, Granatkina Y V, Sidorov Y A. *Inorganic Materials* [J], 1999, 35(1): 34–41.
- [34] Yim W M, Fitzke E V, Yim W M, et al. *Journal of the Electrochemical Society* [J], 1968, 115(5): 556–560.
- [35] Custódio M C C, Hernandes A C. *Journal of Crystal Growth* [J], 1999, 205(4): 523–530.
- [36] Volpyn A E, Marychev V V, Shvyryaev V V, et al. *Inorganic Materials* [J], 1976, 12: 107–110.
- [37] Jiang Jun(蒋俊). *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D]. Shanghai: University of Chinese Academy of Sciences, 2005: 27–28.
- [38] Yamashita O, Odahara H. *Journal of Materials Science* [J], 2006, 41(2): 323–331.
- [39] Yamashita O, Tomiyoshi S, Makita K. *Journal of Applied Physics* [J], 2002, 93(1): 368–374.
- [40] Koenig F. *Crystal Research and Technology* [J], 1998, 33: 219–232.
- [41] Zhou Y F, Li X Y, Bai S Q, et al. *Journal of Crystal Growth* [J], 2010, 312: 775–78.
- [42] Barber P G, Berry R F, Debnam W J. *Journal of Crystal Growth* [J], 1995, 147(1–2): 83–90.
- [43] Coriell S R, Sekerka R F. *Journal of Crystal Growth* [J], 1979, 46(4): 479–482.
- [44] Zhou Yanfei(周燕飞), Li Xiaoya(李小亚), Chen Lidong(陈立冬). 在微重力条件下生长 n-型 Bi₂Te₃ 基晶体的低温热电性能的研究 [C]//*Proceedings of the 2011 Academic Forum of the Space Material Professional Committee, Chinese Society of Space Sciences* (中国空间科学学会材料专业委员会 2011 学术交流会议论文集). Yinchuan: Chinese Society of Space Sciences, 2011: 12–15.

(编辑 盖少飞)