0254-6124/2016/36(4)-413–07 *Chin. J. Space Sci.* 空间科学学报

CHEN Yan, BAO Yefeng, LI Xiaoya, ZHOU Yanfei, CHEN Lidong. Space growth of bismuth telluride based thermoelectric semiconductive crystals (in Chinese). *Chin. J. Space Sci.*, 2016, **36**(4): 413-419. DOI:10.11728/cjss2016.04.413

碲化铋基热电半导体晶体空间生长*

陈 炎[1,2] 包晔峰[1] 李小亚[2]

周燕飞[2] 陈立东[2]

1(河海大学机电学院 常州 213022)

2(中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室 上海 200050)

摘 要 碲化铋基热电半导体是中低温区高性能热电材料, 在热电致冷、电子器件精确控温领域获得了重要应用, 且在更多领域具有广泛应用前景. 碲化铋基材料通常采用区熔法制备, 材料的性能优值 ZT 约为 0.8. 应用要求进一步提高其 ZT 值. 合金化和掺杂优化是提高碲化铋基材料性能的有效途径, 但会使得材料的化学成分越来越复杂. 重力条件下区熔的固有问题是, 重力导致的浮力对流和壁附效应凸显, 使区熔碲化铋基材料成分和性能波动较大. 空间微重力可以消除重力导致的浮力对流和壁附效应, 有望提高碲化铋基材料的成分均匀性和热电性能. 本文根据碲化铋基材料空间微重力下区熔生长研究状况, 对实践十号科学实验卫星和天宫二号空间实验室将开展的碲化铋基材料空间微重力区熔生长研究进行了分析.

关键词 碲化铋基材料, 空间微重力, 区熔生长, 溶质输运, 热电传输特性

中图分类号 V 524

Space Growth of Bismuth Telluride Based Thermoelectric Semiconductive Crystals

CHEN Yan[1,2] BAO Yefeng[1] LI Xiaoya[2]

ZHOU Yanfei[2] CHEN Lidong[2]

1(*School of Mechanical and Electrical Engineering, Hohai University, Changzhou* 213022)

2(*State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai* 200050)

Abstract Bismuth telluride based thermoelectric semiconductors are high performance thermoelectric materials in the low temperature range (about 300°C), which have important applications in thermoelectric cooling and precise temperature control of electronic devices, and have broad application prospects in thermoelectric generation through industrial waste heat recovery. Bismuth tellurides are mainly produced with zone melting method, and their ZT value is around 0.8. The ZT value needs to be further improved as bismuth telluride is applied to commercial domain. Although

* 中国科学院空间科学战略性先导科技专项 (XDA04020202-11-1) 和中国载人空间站工程项目 (TGJZ80701-2-RW024) 共同资助
2015-11-10 收到原稿, 2016-04-20 收到修定稿
E-mail: xyli@mail.sic.ac.cn

alloying and doping are effective methods to improve the ZT value, they will make the chemical composition of bismuth tellurides become more complicated. The inherent problems of zone melting method, buoyancy force convection and wall effect, are revealed under gravity, and will make the fluctuation of chemical composition and thermoelectric properties become larger. Microgravity in space may eliminate the buoyancy force convection and wall effect, and can improve the chemical homogeneity and thermoelectric properties of bismuth tellurides. In this paper the development of zone melting of bismuth tellurides under microgravity is reviewed, and the following researched on the zone melting of bismuth telluride that will be carried on the Shijian-10 satellite and the Tiangong-2 space station is prospected.

Key words Bismuth telluride material, Microgravity in space, Growing by zone melting, Solute transport, Thermoelectric transport properties

0 引言

碲化铋 (Bi_2Te_3) 基材料是中低温区高性能热电转换材料, 20 世纪中期被发现并应用, 目前研究不断深入 [1−3]. Bi_2Te_3 的晶体结构属三角晶系, R3m 空间群, 沿 c 轴方向为六面体层状结构, 同层原子种类相同, 层间呈 -$Te^{(1)}$-Bi-$Te^{(2)}$-Bi-$Te^{(1)}$- 原子排布. 其中, Bi-$Te^{(1)}$ 之间以共价键和离子键相结合, Bi-$Te^{(2)}$ 之间为共价键, 而相邻 $Te^{(1)}$ 与 $Te^{(1)}$ 原子间以范德华键结合, 因而 Bi_2Te_3 基材料的热电性能具有各向异性 [4−6]. 为了获得良好的热电性能, 早期采用布里奇曼法制备碲化铋单晶, 之后发现区熔法制备的碲化铋多晶材料仍然保持了良好的热电性能, 且生产效率大幅度提高, 因此目前主要采用区熔法制备.

二元碲化铋的热导率较高, 因而热电性能较差. 通过合金化, P 型与 N 型分别采用 Sb 和 Se 形成 Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 和 Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 固溶体来增强合金散射和降低热导率, 再通过掺杂优化载流子浓度, 进一步降低热导率提高电性能, 从而提高热电性能优值. 但是合金化和掺杂增加了碲化铋基材料组分的复杂程度, 凸显了重力下区熔的固有问题, 即重力导致的浮力对流和壁附效应, 使熔区碲化铋基材料成分和性能波动较大. 微重力可以消除重力导致的浮力对流和壁附效应, 有望提高区熔生长碲化铋基材料成分均匀性和热电性能. 1994 年 Koenig[7] 利用俄罗斯和平号空间站上的 CSK-1 空间材料生长炉完成 P 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 碲化铋基晶体的区熔生长. 2007 年 Zhou 等 [8] 利用俄罗斯光子号返回式卫星上搭载的 Polizon 多功能空间材料生长炉, 完成了 N 型 $Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ 碲化铋基晶体的区熔生长, 使空间生长的碲化铋基材料成分的均匀性和性能得到改善.

本文根据德国和中国前期利用俄罗斯空间站和返回式卫星平台进行碲化铋基材料空间微重力区熔生长及其研究状况, 对实践十号科学实验卫星和天宫二号空间实验室将开展的碲化铋基材料空间微重力区熔生长研究进行了分析.

1 实验方案

1.1 样品安瓿结构

为了适应空间材料生长实验技术条件, 必须进行样品安瓿结构设计与封装制备, 并通过力学环境和加热匹配试验考核其安全性及可靠性. 图 1 给出了碲化铋基样品安瓿结构 [7−8] 及本文研究结构. 文献 [7] 的设计采用弹簧轴向挤紧样品并吸收膨胀, 位移环径向定位样品坩埚, 矿物棉将样品坩埚和安瓿挤紧在外层不锈钢套管内. 文献 [8] 的设计采用凸凹石墨塞径向定位, 石英棉轴向挤紧并吸收膨胀, 再将安瓿安装固定在不锈钢套管内, 以确保其安全性和可靠性. 虽然二者样品安瓿结构有差异, 但是其安全性和可靠性的设计思想一致. 本文的样品安瓿结构设计主要借鉴了文献 [8] 的设计, 如图 1(c) 所示, 同时参考文献 [7] 的样品坩埚独立封装设计, 碲化铋基样品尺寸为 ϕ7.6 mm×55 mm, 比文献 [7] (ϕ8.3 mm×92 mm) 和文献 [8] (ϕ10 mm×100 mm) 的都小. 按此结构设计制备的样品安瓿已通过力学环境和加热匹配试验.

1.2 生长工艺

为确保空间实验获得成功, 必须通过大量地面匹配试验来获得最优工艺参数. 由于空间环境与地面的差异, 难以保证匹配试验的最优工艺参数在空间也

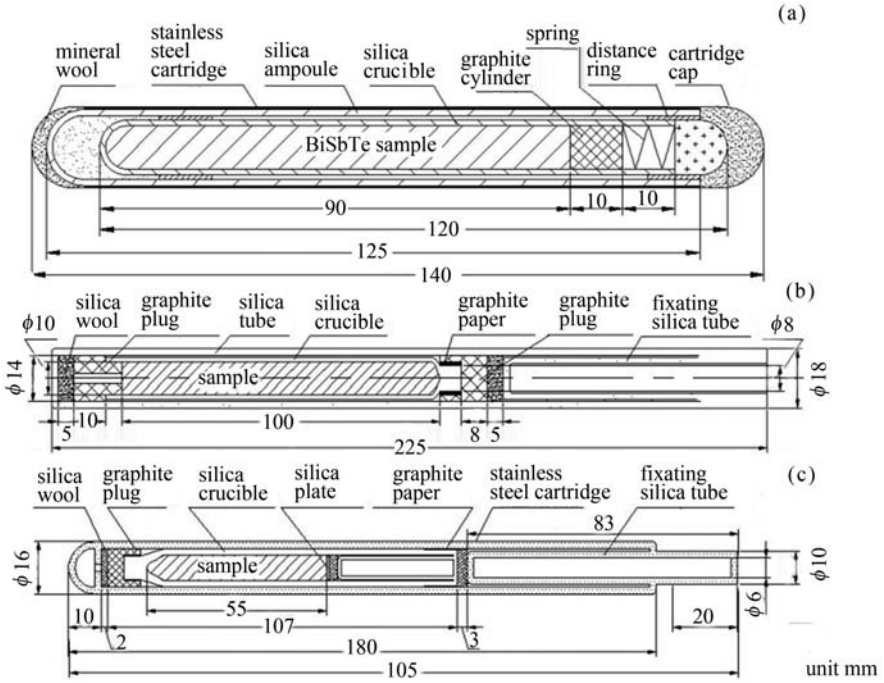


图 1　碲化铋基样品安瓿结构. (a) 文献 [7], (b) 文献 [8], (c) 本文

Fig. 1　Ampoule structure used by Ref. [7](a), Ref. [8](b) and this paper(c)

能生长性能良好的材料, 文献 [7] 利用一次任务机会进行了两个 P 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品的生长并对比生长速度带来的差异 [7]. 表 1 给出了文献 [7] 和 [8] 中碲化铋基晶体空间生长的工艺参数.

2　实验结果

2.1　外观和结晶完整性

文献 [8] 给出空间和地面生长的 $Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ 样品, 如图 2 所示. 空间生长样品分为三段. 第一段表面致密光亮; 第二段表面出现部分凹坑, 与第一段分离; 第三段表面出现大量凹坑, 如图 2(a) 所示. 文献 [8] 认为, 初始阶段样品熔融充分, $10\,mm{\cdot}h^{-1}$ 的生长速度能够排除熔体中的溶解气体, 所以第一段致密光亮; 在第二和第三段, 实际的晶体生长速度快于设定的套管移动速度 ($10\,mm{\cdot}h^{-1}$), 过快的生长速度难以排除熔区熔体中的气泡, 所以这两段表面甚至内部存在气孔. 在空间生长时序图中 [8], 样品在 742°C 保温后降到 718°C 开始生长, 可能降温幅度过大, 熔体粘度上升, 气体不能完全排除, 导致留下气孔. 地面生长样品分为两段. 第一段为移出区熔的生长部分,

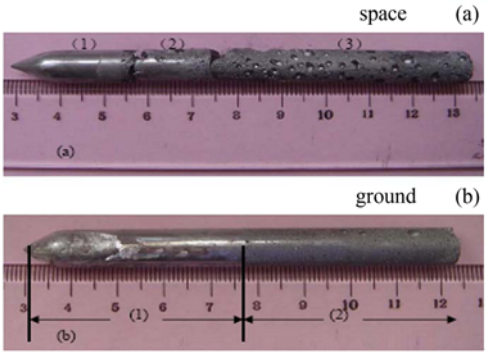


图 2　空间和地面生长的 $Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ 样品

Fig. 2　$Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ samples grown in space and on the ground

约 47 mm, 与空间样品的第一和第二段长度基本相等. 这就是实际生长长度, 比预期的短. 表明实际熔区宽度较大, 样品在炉膛中的位置靠后. 第二段是未移出部分, 表面气孔较多. 地面样品第一段有层状结构, 而空间样品没有. 这主要是由于在空间微重力和旋转磁场条件下, Marangoni 对流被抑制. 空间样品有三段, 而地面样品只有两段, 这可能是由于空间的生长炉炉膛温度低于地面的生长炉炉膛温度所致.

文献 [8] 分别对空间以及地面生长出的 N 型

表 1 碲化铋基材料空间/地面生长工艺参数

Table 1 Growth parameters of Bi_2Te_3 based material used in space and ground experiments

sample	H/mm	v/(mm·h^{-1})	t/min	L/mm	T/°C
文献 [7] P1	20.5	12	92	18.4	720
文献 [7] P2	16.5	6	182	18.2	700
文献 [8]	25	10	580	96.7	727

注 H 为熔区宽度, v 为生长速度, t 为生长时间, L 为生长的样品长度, T 为生长温度.

$Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ 样品进行了 XRD 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. 空间样品 (1010) 面和 (015) 面的半峰宽值分别为 0.35° 和 0.25°, 地面样品 (1010) 面和 (015) 面的半峰宽值分别为 0.55° 和 0.35°. 这表明空间样品的结晶完整性优于地面样品. 文献 [8] 认为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晶体完整性.

2.2 微观偏析

文献 [7] 对空间和地面生长的 P 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品进行了金相观察, 发现电解抛光的地面样品有明显的条纹, 而空间样品没有 (见图 3). 文献 [7] 认为在微重力下碲化铋基熔体的热浮力 Ra_t 和溶质浮力 Ra_s 有所降低, 远低于从稳态对流向非稳态对流转变的临界值. Ra_t 和 Ra_s 也称为热 Rayleigh 数和溶质 Rayleigh 数. 计算得到空间样品的 $Ra_t = 14$, 地面样品的 $Ra_t = 1.4\times10^5$, 临界热 Rayleigh 数 $Ra_t^c = 3.2\times10^4$.

2.3 宏观偏析

文献 [7] 采用热探针技术扫描显示了空间和地面生长的 P 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品 Te 组元的二维分布情况, 如图 4 所示. 由图 4 可见, 样品晶体生长段 Te 浓度比开始生长段和最后凝固段低, 晶体生长开始和结束的界面清晰可见. Te 沿轴向分布及其拟合曲线如图 5 所示 [7], 其是根据 PFANN, TILLER 等经典成分偏析模型计算得到的. 由图 5 可见, 经过生长初期及多晶形成区 Te 浓度急剧下降之后, Te 浓度缓慢连续升高, 没有出现初始过度区. 扩散控制生长的 TILLER 模型不能描述空间样品的 Te 分布, 而对流控制生长的 PFANN 模型可以很好拟合空间样品的 Te 测量浓度, 即空间样品的轴向 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似乎并未导致 Te 浓度的扩散控制分布, 文献 [7] 分析认为是空间和地面样品的实际 Te 有效浓度分布系数接近所致.

文献 [7] 采用电子显微术 (WDX 模式) 测量了空间和地面 P 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品 Bi 和 Sb 组元的轴向分布, 如图 6 所示. 由图 6 可见 Bi/Sb 比在生长初期过渡阶段快速上升后进入稳定区, 符合扩散控制的 TILLER 模型. 这表明在空间微重力和地面重力下, $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 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, 文献 [7] 利用 Ostrogorsky 和 Mueller 提出的有效分布系数模型进行了解释, 认为 Te 对对流的敏感性较高, 而实际扩散系数小于对流向扩散转变的临界值, 因而 Te 分布符合 PFANN 模型; 而 Bi/Sb 扩散系数较大, 符合 TILLER 模型.

文献 [7] 采用热探针技术测量空间和地面 P 型

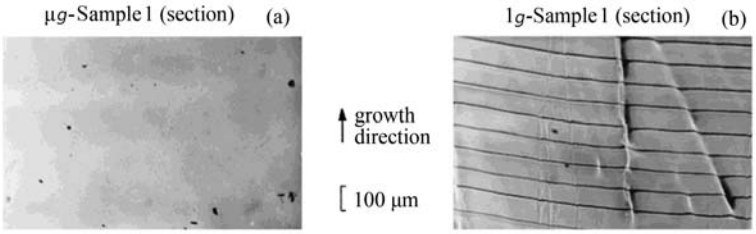


图 3 空间和地面生长的 P 型 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品金相照片

Fig. 3 Metallographical photos of the space and ground P type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ samples

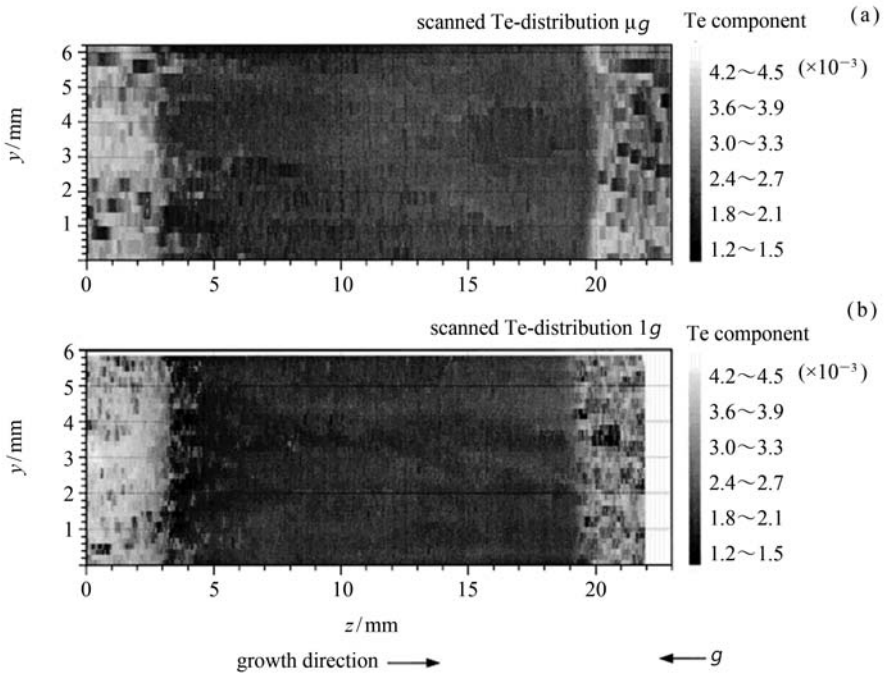


图 4　空间和地面 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品的 Te 组分二维分布

Fig. 4　Two dimensional distribution of the Te component of P type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ sampled by the thermal probe technique in space and on the ground

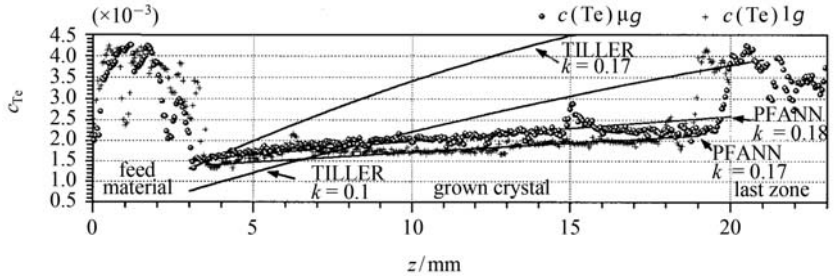


图 5　空间和地面 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品 Te 组分轴向分布

Fig. 5　Axial distribution of the Te component of P type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ sampled in space and on the ground

$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品典型截面的 Te 径向分布, 发现样品存在径向偏析. 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.

文献 [8] 利用 EPMA 对空间和地面生长的 N 型 $Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ 样品进行了轴向及径向成分分析, 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, 由于 Se 组分的有效偏析系数大于 1, Se 组分在名义组分上下波动, Te 组分在生长初期低于名义组分, 进入稳定生长段后在名义组分上下波动.

空间和地面样品 Bi, Se 与 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 [9−10]. 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. 在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.

2.4　热电性能

文献 [8] 对空间和地面生长的 N 型 Bi_2-$Te_{2.79}$-

$Se_{0.21}$ 样品的热电传输特性进行了表征, 如图 7 所示. 空间样品的室温电导率为 $0.75\times10^5\ S\cdot m^{-1}$, 比地面样品高 29%, 如图 7(a) 所示. 文献 [8] 认为其原因主要是空间样品的结晶完整性较好, 晶格缺陷浓度较低, 载流子迁移率较高. 空间和地面样品的 Seebeck 系数与热导率的变化趋势和数值基本相同, 如图 7(b) (c) 所示. 空间和地面样品室温的 ZT 值分别为 1.14 和 0.88, 如图 7(d) 所示. 与地面样品相比, 空间样品的 ZT 值提高约 29%. 这主要是因为在微重力条件下空间样品结晶完整性优良, 提高了电导率. 这一结果比文献 [11], [12] 报道的区熔生长和放电等离子烧结的 N 型碲化铋基材料的 ZT 值高. Zhou[13] 还对空间和地面生长的 N 型 $Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ 样品的低温 (约 300 K) 电阻率、热导率进行了表征, 样品的电阻率和热导率没有明显差异. 文献 [8] 没有对空间生长样品的热电传输特性进行表征, 可能是空间样品尺寸太小的缘故.

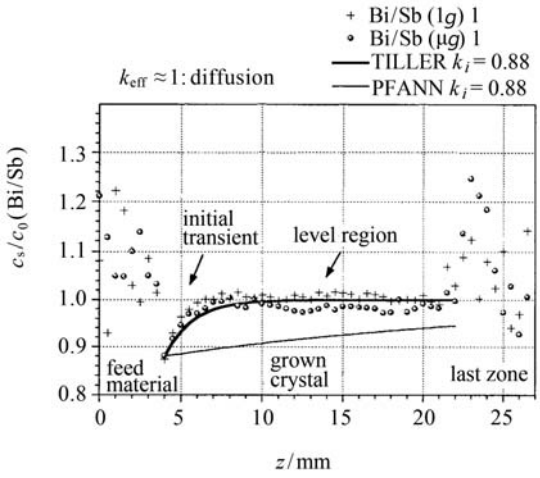


图 6 空间和地面 $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ 样品 Bi/Sb 比的轴向分布

Fig. 6 Axial distribution of the Bi/Sb ratio of P type $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ sampled in space and on the ground

3 结论

空间微重力下区熔生长的 N 型碲化铋基样品表面光亮均匀致密, 这是空间微重力和旋转磁场共同作用的结果. 化学成分和 XRD 分析结果表明, 空间样品的成分均匀性和结晶完整性明显提高, 热电性能优值 ZT 达到 1.14, 比地面样品提高了 29%. 这是因为空间微重力改善了样品的结晶完整性, 从而显著提高了电导率. N 型碲化铋基样品空间微重力下区熔生长的溶质输运规律有待深入研究阐述.

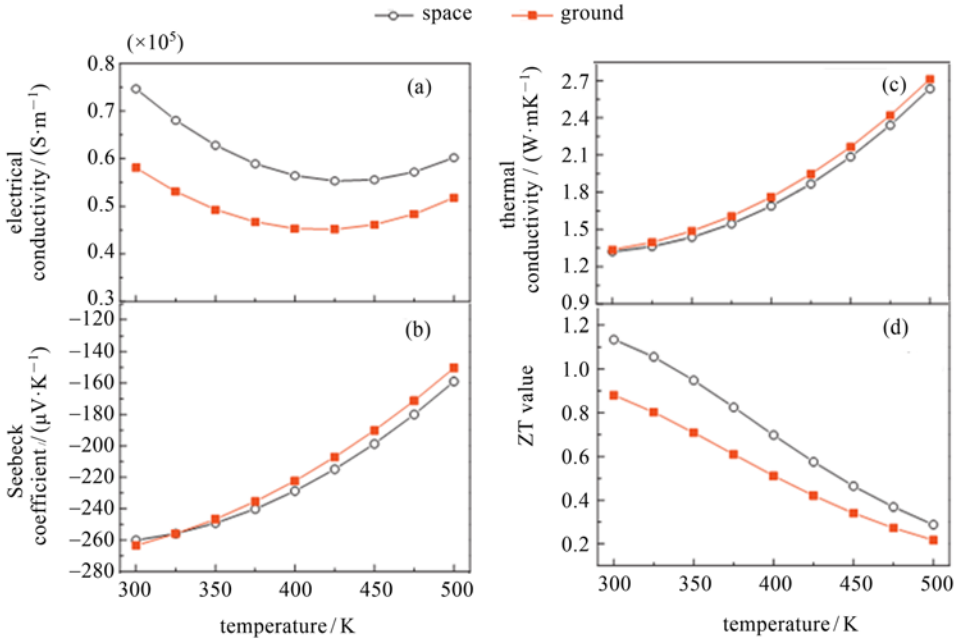


图 7 空间和地面 $Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ 样品的电导率, Seebeck 系数, 热导率和 ZT 值随温度的变化

Fig. 7 Variation of electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity and merit ZT value of $Bi_2Te_{2.79}Se_{0.21}$ samples grown in space and on the ground with temperature

空间微重力和地面重力下区熔生长的 P 型碲化铋基样品的微观宏观偏析分析表明: 空间微重力可以消除对流引起的条纹, 熔体的 Rayleigh 数在空间微重力下远低于从稳态对流向非稳态对流转变的临界值; 组元宏观轴向分布呈现明显差异, Te 服从对流控制分布, 而 Bi 和 Sb 服从扩散控制分布, 这是因为 Te 和 Bi/Sb 对对流的敏感性不同, 实际扩散系数差异所致. 空间样品 Te 径向分布的均匀性明显优于地面样品. 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研究.

随着中国空间技术的发展, 实践十号返回式科学实验卫星已经发射, 天宫二号空间实验室即将发射, 为深入开展碲化铋基材料空间微重力区熔生长研究提供了条件. 利用实践十号科学实验卫星进行 N 型碲化铋基材料空间微重力区熔生长试验, 可以着重研究空间微重力区熔生长过程中其 Bi, Te, Se 组元输运的内在规律和分布特征. 利用天宫二号空间实验室将进行 P 型碲化铋基材料的空间微重力区熔生长试验, 着重研究空间微重力下生长的 P 型碲化铋基材料 Bi, Te, Sb 组元分布特征及其与热电传输特性的关联性, 揭示组分变化对碲化铋基材料热电协同输运的影响, 获得组分均匀的高质量碲化铋热电材料, 为提高热电材料的性能优值提供科学依据. 目前实践十号卫星成功发射回收, N 型碲化铋基样品安瓿空间微重力区熔生长顺利完成, P 型碲化铋基材料样品地基研究进入正样阶段, 样品安瓿正样设计封装已经完成, 并通过了力学环境试验和加热匹配试验, 热控工艺参数正在进一步优化中.

参考文献

[1] DEHKORDI A M, ZEBARJADI M, HE J. Thermoelectric power factor: Enhancement mechanisms and strategies for higher performance thermoelectric materials [J]. *Mat. Sci. Eng. R.*, 2015, **97**: 1-22

[2] PATEL M M, SONI P H, DESAI C F. Growth and characterization of $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$ ($x = 0 \sim 0.2$) single crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2015, **432**: 33-36

[3] LIU Y F, ZHOU M H, HE J. Towards higher thermoelectric performance of Bi_2Te_3 *via* defect engineering [J]. *Scripta Mater.*, 2016, **111**: 39-43

[4] GREENAWAY D L, HARBEKE G. B and structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, **26**: 1585-1604

[5] NAKAJIMA S. The crystal structure of $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1963, **24**: 479-485

[6] BEKEBREDE W R, GUENTERT O J. Lattice parameters in the system antimony telluride bismuth telluride [J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 1962, **23**: 1023-1025

[7] KOENIG F K. Zone melting of $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ crystals under microgravity [J]. *Cryst. Res. Technol.*, 1998, **33**: 219-232

[8] ZHOU Y F, LI X Y, BAI S Q, *et al.* Comparison of space- and ground-grown $Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ thermoelectric crystals [J]. *J. Cryst. Growth*, 2010, **312**: 775-780

[9] BARBER P G, BERRY R F, DEBNAM W J, *et al.* Growth-rates and interface shapes in germanium and lead-yin telluride observed in-situ, real-time in vertical Bridgmanfurnaces [J]. *J. Cryst. Growth*, 1995, **147**: 83-90

[10] CORIELL S R, BOISVERT R F, REHM R G, *et al.* Lateral solute segregation during unidirectional solidification of a binary alloy with a curved solid-liquid interface: II. Large departures from planarity [J]. *J. Cryst. Growth*, 1981, **54**: 167-175

[11] JIANG J, CHEN L D, YAO Q, *et al.* Effect of TeI_4 content on the thermoelectric properties of n-type Bi-Te-Se crystals prepared by zone melting [J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, **92**: 39-42

[12] JIANG J, CHEN L D, BAI S Q, *et al.* Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type Bi_2 (Te, Se)$_3$ by spark plasma sintering [J]. *Mater. Sci. Eng.*: *B*, 2005, **117**: 334-338

[13] ZHOU Yanfei, LI Xiaoya, CHEN Li dong. Low temperature thermoelectric properties of n-type Bi_2Te_3-base crystals grown under microgravity [C]//Proceedings of the 2011 Academic Forum of the Space Material Professional Committee, Chinese Society of Space Science. Yinchuan: Chinese Society of Space Science, 2011: 12-15 (周燕飞, 李小亚, 陈立东. 在微重力条件下生长 n- 型 Bi_2Te_3 基晶体的低温热电性能的研究 [C]. 中国空间科学学会空间材料专业委员会 2011 年学术交流会. 银川: 中国空间科学学会, 2011: 12-15)