

热电材料的热输运调控及其在微型器件中的应用*

宋君强 史迅[†] 张文清^{††} 陈立东

(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)

Heat conduction in thermoelectric materials and micro-devices

SONG Jun-Qiang SHI Xun[†] ZHANG Wen-Qing^{††} CHEN Li-Dong

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

2012-11-01收到

[†] Email: xshi@mail.sic.ac.cn

^{††} Email: wqzhang@mail.sic.ac.cn

DOI:10.7693/wl20130204

摘要 热电能量转换技术是一种利用材料实现热能和电能直接相互转换的清洁能源技术。热电材料的性能是决定热电转换效率的关键因素，而热电材料的性能优化涉及电输运和热输运性能的协同优化。文章介绍了近期热电材料中热输运的调控机制和方法，其中重点论述了基于原子分子层次调控热传导的宽频声子散射效应和横波阻尼效应，以及低维结构和复合材料中的基于纳米微米尺度的微结构调控。最后介绍了室温附近热传导的调控机制及其在高效微型热电器件研发中的应用和进展。

关键词 热电能量转换技术, 热电材料, 热导率, 声子散射, 微型热电器件

Abstract Thermoelectric energy conversion technology is a clean-energy technology, which can convert energy directly between heat and electricity using thermoelectric materials. The conversion efficiency is mainly determined by the performance of the material, which includes the electrical and thermal transport properties. A suitable balance between the latter must be found to optimize the thermoelectric properties. This paper describes recent developments in minimizing the heat conduction in thermoelectric materials and micro-devices, focussing on the effect of wide-spectrum phonon scattering and the damping of phonon transverse waves in semiconductor compounds, and phonon scattering by the interfaces and defects in low-dimension structures and thermoelectric composites. Finally, an overview of recent advances in high performance thermoelectric micro-devices improved by the suppression of heat conduction around room temperature will be given.

Keywords thermoelectric energy conversion technology, thermoelectric materials, thermal conductivity, phonon scattering, thermoelectric micro-devices

* 国家自然科学基金(批准号: 11179013; 51028201)资助项目

1 引言

利用热电材料的泽贝克(Seebeck)效应和佩尔捷(Peltier)效应设计制造的热电器件,可实现热能和电能的直接转换,从而用作热电发电和热电制冷。图1给出了热电器件的基本构成单元(热电对)的结构示意图,它由N型热电单体和P型热电单体通过电串联和热并联而成,而热电器件是由多个热电对通过电串联和热并联构成。通过在器件的上下两端施加温差 ΔT ,即可产生电压 ΔV ,连接负载后可用于发电;若给器件输入电流 I ,即可在器件一端吸热,而另一端放热,从而用作热电制冷。热电能量转换技术具有系统体积小、

可靠性高、不排放污染物质、适用温度范围广等特点,在空间技术、军事装备、微电子与信息技术等诸多领域具有广泛应用前景。例如,热电发电技术作为一种特殊电源已成功应用于深太空探测器,利用汽车尾气发电和家庭热电联产发电的热电发电设备也在研发中,而热电制冷器已被用于半导体电子制冷冰箱、精密电子设备的定点精密制冷等领域。

热电器件的微型化是近年来热电转换技术领域的一个重要方向。随着集成电路的发展,微电子系统的功耗不断降低,例如,石英手表的功耗约为 $5\mu\text{W}$,心脏起搏器的功耗在 $50\mu\text{W}$,无线传感器的功耗估计在 $100\mu\text{W}$ 左右,人工助听器的功耗

在毫瓦量级^[1]。这些低功耗微电子系统迫切需要具有高功率密度和长寿命的微型电源取代现有化学电池。由“固体物理”的基本理论可推出^[2],热电发电器件的最大输出功率密度 P_{max} 与热电

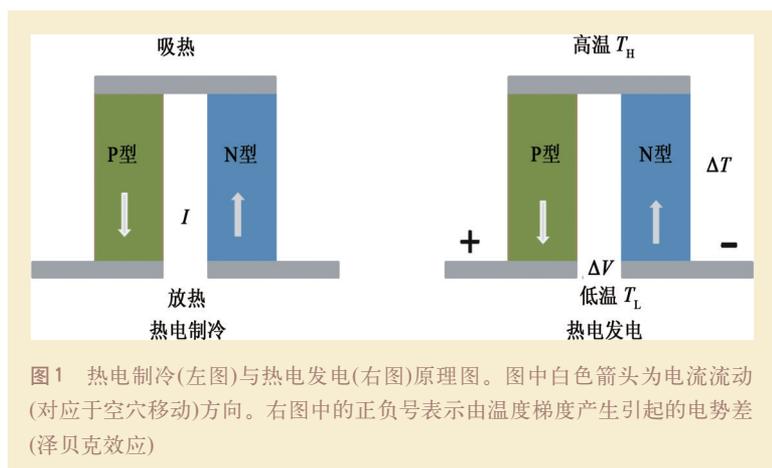


图1 热电制冷(左图)与热电发电(右图)原理图。图中白色箭头为电流流动(对应于空穴移动)方向。右图中的正负号表示由温度梯度产生引起的电势差(泽贝克效应)

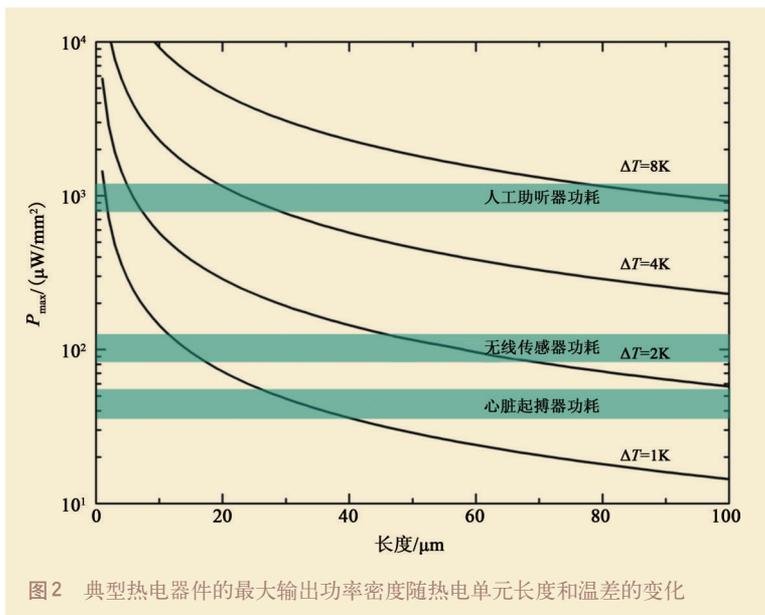


图2 典型热电器件的最大输出功率密度随热电单元长度和温差的变化

单元的长度 l 成反比，与温差 ΔT 的平方成正比，即

$$P_{\max} = \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\rho l} \Delta T^2, \quad (1)$$

其中 α 和 ρ 分别为材料的 Seebeck 系数和电阻率。图 2 给出了一种典型的碲化铋基热电器件最大输出功率密度随热电单元长度的变化。热电单元长度在微米量级的微型热电器件利用几度的温差即可产生 $100 \mu\text{W}/\text{mm}^2$ 量级以上的功率密度，在低功耗微电子系统中有着十分诱人的应用前景。

另一方面，散热是各种电子和光电器件的关键需求。随着微电子器件尺寸的不断减小和器件集成度的不断提高，微小面积内的功耗急剧上升，导致巨大的局部热流密度，称为集成器件的“热点”。例如：微处理器的局部热流密度达 $100\text{--}300 \text{W}/\text{cm}^2$ ^[3,4]；大功率 LED 工作产生的热流密度在 $100 \text{W}/\text{cm}^2$ 量级^[5]。这些高功耗集成电子元件长时间工作在较高温度下，其性能和寿命都受到很大的影响。作为一种主动制冷技术^[6]，热电制冷器件的制冷密度 q_{\max} 与热电单元的长度 l 成反比关系，

$$q_{\max} = \frac{1}{l} \left[0.5 \frac{\alpha^2 T_L^2}{\rho} - \kappa (T_H - T_L) \right], \quad (2)$$

其中 T_L 和 T_H 为器件冷热端的温度， κ 为材料的热导率。目前商用的宏观热电制冷器（采用碲化铋合金材料）的热电臂长度在毫米量级，最大制冷密度不超过 $10 \text{W}/\text{cm}^2$ 。而当热电臂长度降低至 $10 \mu\text{m}$ 时，最大制冷密度预期达 $1000 \text{W}/\text{cm}^2$ ，为高度集成的微电子器件散热需求的可行选择之一。

影响微型热电器件性能的关键因素是热电材料的热电性能，热电材料的性能优值用 ZT 来衡量， $ZT = \alpha^2 T / \kappa \rho$ 。热电材料的性能优化涉及电输运和热输运性能的协同优化。好的热电材料要求具有高的 Seebeck 系数，低的电阻率和热导率^[7]。然而，材料中的热输运与电输运密切相关，同时还依赖于由材料化学组成与微观结构决定的声子输运特性。本文将重点介绍近期热电材料中热输运的调控机制和方法，并详细介绍近年来围绕热电材料性能的突破而开展的热输运性能调控的研究，以及微型热电发电机和制冷器的研究进展。

2 热电材料的热输运机制与调控原理

热电材料性能的优化主要围绕电热输运协同调控而展开。近期研究的重点之一是，期望在材料内引入局域性的结构或功能单元实现或部分实现电输运和热输运性能的独立传输，从而有效提高材料的热电性能。下面重点介绍热输运的调控方法和思想，主要包括两个方向：一是开展原子分子层次的晶体结构设计，实现本征低热导率的化合物体系；二是在材料微结构层次上引入含量子限域效应与界面效应的纳米相或纳米分散相来调控热输运。

2.1 材料中的热传导

对一般材料而言，热传导主要包括载

流子和晶格振动的贡献,在极高温度下还存在其他热传导机制如光子传导等。载流子热运输与电运输紧密相关,载流子热导率 κ_c 和电阻率 ρ 的关系满足 $\kappa_c\rho/T=L$,物理量 L 被称为洛伦茨数(Lorenz number)。在简并电子气情况下(如重掺杂半导体材料或者金属), L 的值几乎是常数,约为 $2.45\times 10^{-8}\text{W}\Omega/\text{K}^2$ ^[8-10],而本征半导体的 L 值约为 $1.49\times 10^{-8}\text{W}\Omega/\text{K}^2$ ^[10]。一般半导体材料的 L 值介于两者之间,与散射机制以及能带结构均有关联^[8,9]。目前发现的绝大多数热电材料属于窄带半导体,具有较高的载流子浓度,属于重掺杂系统,因而载流子对热传导(载流子热导率)的贡献与声子相当甚至更高^[8-10]。然而,载流子热导率减小意味着材料电导率的下降,因而热电材料的优化一般希望能独立调控晶格热导率和电运输性能,从而获得最佳的热电性能。

为了尽可能减小对电运输的影响,热电材料的热性能优化主要集中于减少晶格振动的热传导(κ_l)。固体理论发现晶格振动形成的格波具有量子化特征,这一过程可以参照经典理论提出晶格声子这一概念来形象化、简单化^[11]。引入声子后,晶格的热传导过程可以看成是携带热量的声子从高温端扩散到低温端。由于晶体存在各种缺陷、杂质、周期性振动等,声子的传输过程像载流子的传输过程一样,受到各种不同类型的散射。参照气体分子的碰撞过程,假设晶格声子在两次碰撞(散射)之间的平均自由程为 l ,声子的扩散平均速度为 v_s ,定容比热为 C_v ,则晶格热导率为

$$\kappa_l = \frac{1}{3}C_v v_s l. \quad (3)$$

显然,晶格的热导率与声子的散射机制密切相关,它的求解需要建立声子的玻尔兹曼方程。然而,玻尔兹曼方程的求

解很复杂,并且只能得到数值解,常用的方法是采用弛豫时间近似,用Callaway模型来描述晶格声子热导^[12]。这样,晶格热导率可表示为

$$\kappa_l = \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_c(x) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (4)$$

$$x = \hbar\omega/k_B T, \quad \omega = k_B T/\hbar. \quad (5)$$

其中 ω 是声子频率, θ_D 是德拜温度, τ_c 是弛豫时间, k_B 为玻尔兹曼常数, \hbar 为普朗克常数。而声子总的弛豫时间可以表示为固体中的各种声子散射过程的弛豫时间之和,即

$$\tau_c^{-1} = \frac{v_s}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) + \frac{C\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2}. \quad (6)$$

应用(4)~(6)式可以分析和预测实验中固体的热导率的大小及散射机制,其关键在于确定材料的德拜温度和(6)式中声子散射的弛豫时间。(6)式中第一项为晶界散射,其弛豫时间与声子的频率和温度无关,仅决定于声子的扩散平均速度 v_s 和晶粒的平均尺寸 L 。第二项为点缺陷散射,主要描述晶体中尺寸远远小于声子波长的缺陷对声子的散射,此时弛豫时间的倒数与声子的频率 ω 呈4次方的关系,主要包含晶格中缺陷引起的质量和应力涨落。常数 A 与点缺陷的浓度相关。第三项为声子的Umklapp过程(声子翻转)散射, B 为参数,与高阶声子—声子之间的非线性相互作用的强弱相关。晶格中的正常(normal)声子碰撞过程对热传导无直接贡献,但它们影响着声子的能量和振动模式,起到平衡晶格声子的作用。在固体中,对热导有直接贡献的是声子的翻转过程,能使声子的动量和能量发生很大的变化,破坏热量的传输方向,使晶格热导率大大降低。当声子的翻转过程对声子的散射占主导地位时, κ_l 和 T

呈倒数关系。第四项为声子的共振散射， C 是常数，正比于共振缺陷的浓度， ω_0 是共振频率^[13]。(6)式给出了材料中的一些主要散射机制，对不同的材料系统可能还存在其他的声子散射机制，例如高载流子浓度的重掺杂半导体中还存在较强的电子对声子的散射。此时，在(6)式中须引入这些可能的散射机制，即总的弛豫时间的倒数为各种散射机制弛豫时间倒数的总和。

尽管固体中的热传导过程是各种散射机制的共同作用，但在不同的温度，占主导作用的声子散射过程明显不同。在低温时，晶格声子的主要散射机制为晶界散射；在中温，主要是点缺陷散射；在高温，则是声子的翻转过程散射为主。热电材料的热输运优化期望得到尽可能低的晶格热导率，即在全频率范围内的声子都受到强烈的散射^[14, 15]。然而，实际材料体系几乎不可能实现该理想状况。由于低频率的声子(长波长)很难被散射，对热传导的贡献最大，因而热电材料的热输运调控主要集中于寻找中低频率声子的有效散射方式。图3给出了方钴矿材料中的晶格热导率变化图。随着纳米缺陷和杂质第二相的引入或者多种填充原子宽频声子散射效应的共同作用，材料的晶格热导率从二元系统获得了明显地降低。

2.2 原子分子层次的晶体结构设计对热传导的影响

2.2.1 多原子填充方钴矿与宽频声子散射

降低热导率最常用的方法是引入各种散射机制散射不同波段的声子来减小声子的平均自由程。下面以笼状结构方钴矿为例，介绍在原子分子层次上开展化合物的晶体结构设计，通过引入低频段的点缺陷和增强声子共振散射来降低声子平均自由程。

方钴矿化合物的特殊性在于其特殊的

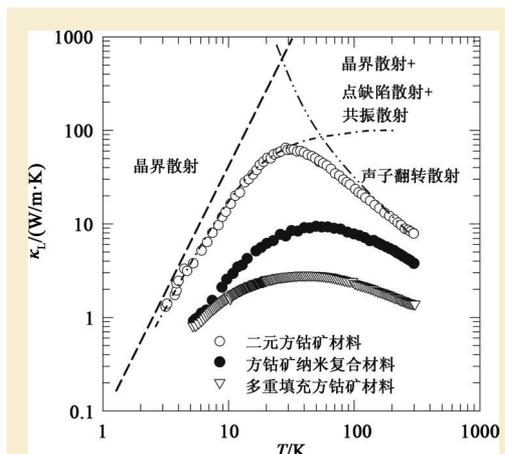


图3 典型方钴矿材料系统的热导率及各种主要散射机制(纳米尺度上的缺陷和杂质第二相以及异种填充原子的共振散射显著地降低了材料的晶格热导率)

笼状晶体结构，以及由此而形成的特殊电子结构、电子输运与热输运特点。其晶胞中含有两个尺寸较大的由12个Sb原子以共价键结合形成的孔洞，该孔洞中可以部分填入其他的金属原子，如稀土和碱土族原子，形成填充方钴矿化合物。由于填充原子低频局域振动对传热声子的强烈扰动，室温时填充方钴矿的晶格热导率比未填充系统降低了一个数量级。该热导率的降低主要由填充原子在孔洞中的振动特性以及与框架原子的相互作用决定。由于晶格孔洞的空间较大，填充原子在晶格孔洞中剧烈振动，其振动幅度和频率远高于框架原子。物理图像上，填充原子的振动可认为是在低频声子段引入一个局域峰，通过共振作用而强烈散射该频率附近的晶格声子，从而降低晶格热导率^[7, 16]。

当填充原子的局域振动频率(ω_0)与被散射的晶格声子频率相近时，发生共振散射，通常只直接影响中心频率附近分布很窄范围内的晶格声子，其他散射项可忽略，而在其他频率位置，共振散射的作用很弱。这样，弛豫时间项可表示为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{当 } \omega \neq \omega_0 \text{ 时,} \\ \tau_c^{-1} = \frac{\nu_s}{L} + A\omega^4 + B\omega^2 T \exp\left(-\frac{\theta_D}{3T}\right) = (\tau_c^0)^{-1}, \\ \text{当 } \omega = \omega_0 \text{ 时,} \\ \tau_c^{-1} = \frac{C\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Delta^2} = \frac{C}{\Delta^2} \omega^2 = (\tau_c^R)^{-1}. \end{array} \right. \quad (7)$$

其中 Δ 为填充原子振动频率的宽度, $(\tau_c^0)^{-1}$ 为不含填充原子共振散射的其他弛豫时间倒数的总和, $(\tau_c^R)^{-1}$ 为填充原子与晶格发生共振散射时对声子弛豫时间的贡献。在此近似下, 晶格热导率可以写为如下形式:

$$W_L = \kappa_L^{-1} \approx W_L^0 \left[1 + \frac{C^*}{\kappa_L^0} \frac{y}{\omega_0^2} + \dots \right], \quad (8)$$

其中 W_L 是晶格热阻率, 为晶格热导率的倒数, y 为填充原子的填充量, C^* 为常数, W_L^0 是未填充方钴矿的晶格热阻率, κ_L^0 表示未填充方钴矿的晶格热导率。考虑到 κ_L^0 总是高于其他各项的贡献, 高阶项暂略去。

作为方钴矿材料中的共振散射中心, 由于其原子质量、半径等的不同, 每种填充原子都具有自己独特的振动频率, 频率越低, 覆盖范围越广, 对晶格声子的散射作用越强, 因此热导率越低, 材料的热电性能越好。Yang 等计算了填充原子偏离平衡位置(孔洞中心)时的能量变化和偏离距离的关系, 发现各种不同填充原子在晶格

孔洞中的振动近似为简谐振动模式, 能量变化的曲线可以用抛物线描述, 填充原子的振动频率可以通过简谐振动模型获得, 其值在 $55\text{--}141\text{cm}^{-1}$ 之间, 覆盖了方钴矿材料的低频和中频波段的晶格振动^[17]。计算和实验发现, 稀土元素的振动频率最低, 其次是碱土元素, 而碱金属最高。这与实验观察到的晶格热导率的趋势完全一致。在同样填充量的情况下, 稀土原子的晶格热导率最低, 其次是碱土金属, 而碱金属最高。这主要是由于晶格中低频声子对热传导的贡献最大, 方钴矿中的填充原子可以通过共振作用散射其振动频率附近的晶格声子, 因此, 填充原子的振动频率越低, 热导率下降越多。

利用所获得的各个填充原子的振动频率, 可以在方钴矿中针对性地设计新材料来实现宽频声子散射效应, 从而降低晶格热导率: 引入两种或者多种具有不同振动频率的填充原子, 在宽频范围内最大程度地散射晶格声子。如图4所示, 不同族填充原子的振动频率有较大差别, 而同一系列的填充原子的共振频率却相差不大^[10,17]。总体上, 可以将填充原子根据频率的差别分为三种情况: 碱金属(Na、K等)、碱土金属(Sr、Ba等)与稀土金属(La、Ce、Eu

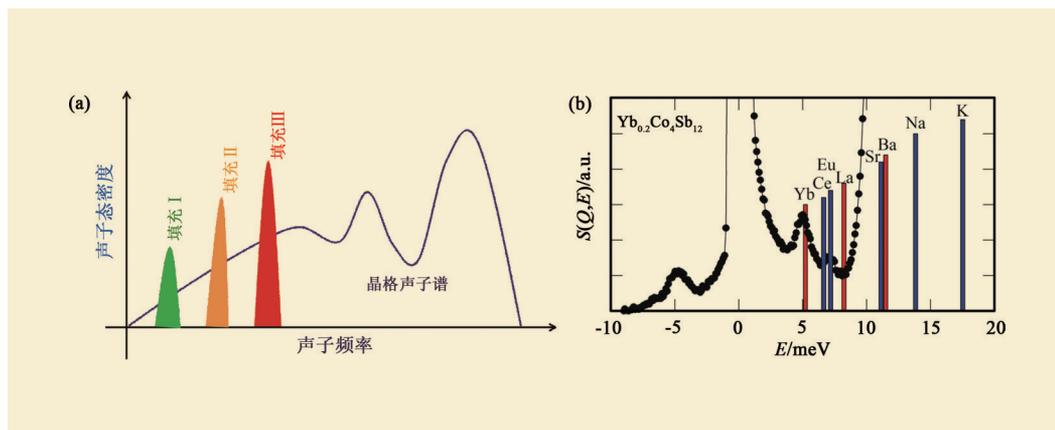


图4 (a)宽频声子散射效应示意图; (b)填充原子在方钴矿材料中的振动特性图, 其中纵坐标表示结构散射因子。采用非弹性中子散射测量的Yb振动频率(黑点)完全吻合理论计算值

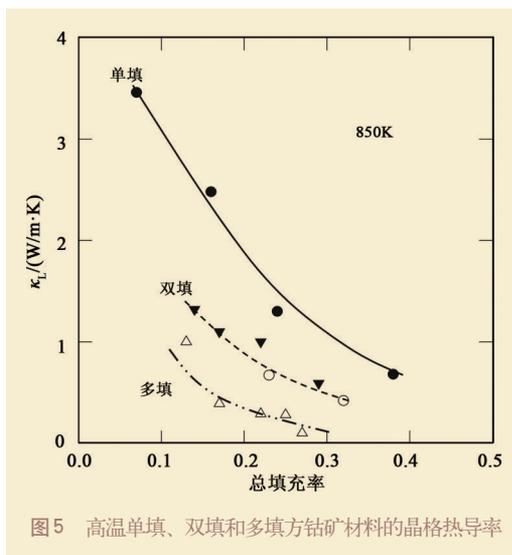


图5 高温单填、双填和多填方钴矿材料的晶格热导率

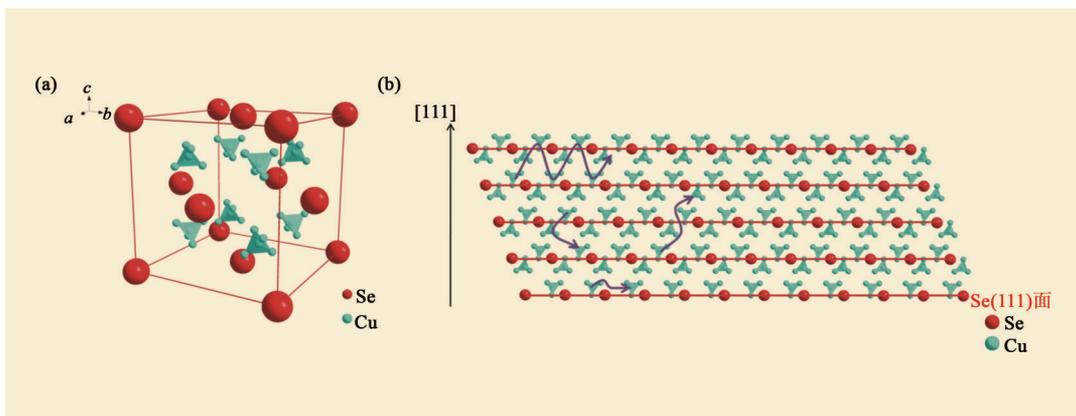
等), 同族内原子的振动频率接近, 而不同族内原子具有明显不同的振动频率。碱金属比较高, 碱土金属次之, 稀土金属原子最低。而Yb原子尤其独特, 振动频率最低, 可视为第四类填充原子(图4)。从振动频率的优选上, 选择稀土金属原子与碱金属或碱土金属等具有不同局域振动频率的异种原子组合, 可以在较宽范围内对低频声子的散射, 因而是有效降低热传导的方法, 而Yb独特的低频振动使其具有其他填充原子无法比拟的优点, 组合Yb可以在更大范围内散射晶格声子。基于以上原则, Shi等^[10]从100多种可能的组合中遴选出3—4种可能的最佳异种组合: Yb、稀土金属(Eu、La)和碱土金属(Ba)。实验结果显示(图5), 基于这些组合的多填系统的晶

格热导率明显低于其他单填方钴矿, 并且随填充原子种类的增加而快速下降。在高温时将该材料的晶格热导率降到了 $0.2\text{W/m}\cdot\text{K}$ 左右。

2.2.2 Cu_{2-x}Se “声子液体”材料中的横波阻尼效应对热传导的影响

(3)式给出了影响晶格热导率的三个参数: 平均自由程、声子的扩散平均速度和定容比热。由于固体材料的定容比热在高温下为常数 $3Nk_B$, 声子的扩散平均速度由化学键及晶体结构决定, 一般变化较小, 因而人们通常通过调控声子散射机制来降低平均自由程。然而, 晶格热导率的调控和降低受制于晶体结构的长程有序性, 其最低极限(最小晶格热导率)与完全无序的玻璃态相当, 限制了晶格热导率继续降低的空间。

Liu等^[8]最近提出在固态材料中引入部分具有“液态”特征的离子产生的横波阻尼效应来降低热导率和优化热电性能, 突破了晶格热导率在固态玻璃或晶态材料上的限制, 从而引出和发现一类具有“声子液体—电子晶体”(phonon-liquid electron-crystal, 简称PLEC)特征的新型热电材料, 拓展了热电材料的设计理念。研究发现, 在具有高温反萤石结构的半导体 Cu_{2-x}Se 化合物中, Se原子可以形成相对稳定的面心立方亚晶格网络结构, 而Cu离子则随机分布在Se亚晶格网络的间隙位置

图6 (a) Cu_2Se 的晶体结构图; (b)Se亚晶格网络较稳定, 以面心立方排列, 而Cu离子占据多种间隙位置, 可自由迁移

进行自由迁移,如图6所示。Se亚晶格提供了良好的电输运通道,具有“液态”特征的可自由迁移的Cu离子不但可以强烈散射晶格声子来降低声子平均自由程,而且由于弱化并消减了部分晶格振动横波模式而降低了材料的定容晶格热容,突破了固态玻璃类材料的晶格热导率极限。初步结果表明,Cu_{2-x}Se显示了优良的热电性能,性能优值ZT可超过1.5,与目前发现的高性能晶态热电材料相当。图7给出了固体材料、液体和声子液体材料的热容示意图。高温下,所有固体材料的定容比热均为3Nk_B,而液体的热容极限为2Nk_B。由于声子液体材料

中存在部分可迁移的类液体离子,其热容应介于两者之间。图7还给出了Cu_{2-x}Se的高温热容,在800 K以上,其定容热容明显偏移杜隆定律,完全吻合声子液体图像。

2.3 材料微结构的调控对热传导的影响

材料微结构的调控主要涉及晶粒大小、杂质第二相的尺寸及分布、低维材料的尺寸及界面等^[19]。微结构的尺度通常在纳米微米尺度,比上节所述的原子分子尺度的缺陷要大一个数量级以上。材料微观结构的变化对热传导的影响主要

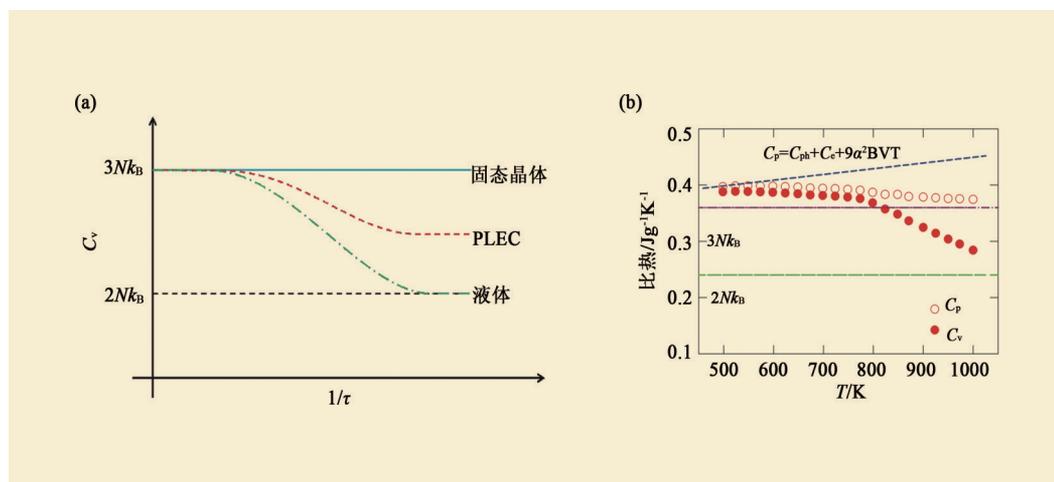


图7 (a) 固体晶体、液体和声子液体材料的定容比热示意图。其中 τ 为弛豫时间, $1/\tau$ 为晶格振动波的频率; (b) Cu_{2-x}Se的高温热容。在高温区域, 其定容比热明显偏移固态材料在高温的极限值(图中公式里 C_{ph} 为晶格振动的比热, C_e 为载流子的比热, 第三项为晶格热膨胀对比热的影响。在一般固体中, 前两项的和即为定容比热)

体现在实现了对中低频率波段的晶格声子的散射, 该波段的声子对热传导的贡献很大, 因而材料微结构的调控能有效地散射声子, 降低晶格热导率。特别在室温以下区域, 引入具有不同微观尺度的结构和缺陷能有效针对某一特定频率范围的声子进行散射而调控材料的热传导。低尺度的微结构还有可能影响电子的输运特性, 包括电子态密度的剧烈变化等引起的泽贝克系数的改变^[20], 这里不再详细论述。

2.3.1 低维结构中的界面效应和尺寸效应对热传导的影响

低维结构材料(主要包括薄膜、纳米

线、纳米管、超晶格结构等)拥有多种纳米或者微米尺度上的界面, 可强烈散射声子, 大幅度减小声子的平均自由程, 呈现出很强的尺寸与界面效应。如最近的研究表明, 由于晶界对声子的散射, 具有纳米晶结构的碲化铋基合金薄膜具有更低的热导率^[21, 22]。Hicks 和 Dresselhaus 等首先提出利用超晶格结构实现对材料电传输性能和热传输性能的独立调控^[23], 随后实验上报道了具有低热导率和高热电性能的超晶格结构热电材料^[24-26]。对于纳米线热电材料, 理论预测和实验都证明了其热导率随着线直径的减小而快速降低^[27, 28]。如 Bou-

kai 等^[28]通过改变 Si 纳米线的直径实现热导率的大幅度降低。在 Si 核—Ge 壳的纳米线中, Si—Ge 界面对声子的散射也很显著^[29]。

2.3.2 复合材料中的纳米或者微米第二相对热传导的影响

由于遵从 Rayleigh 散射定律, 原子分子层次的点缺陷只能有效地散射短波长的声子。复合材料中的第二相颗粒可看成基体中的缺陷, 当其尺寸很小时, 与点缺陷类似, 只能散射短波长的声子; 但当第二相颗粒较大时, 将作为大尺寸的缺陷散射较宽波段的声子, 特别是针对中长波长的声子。与载流子相比, 声子的波长在更广泛的范围内分布。通过在块体材料中引入与声子波长相当的纳米颗粒会对声子产生强的选择性散射作用, 从而降低晶格热导

在基体的晶界上, 对材料的晶格热导率降低不明显。相比于外掺法, 内掺法制备得到的界面是由于第二相与基体发生原子或分子间的扩散或反应, 从而形成反应结合或扩散结合, 这就意味着界面存在化学键的结合。已报道的一些内掺法主要包括利用相图中的非平衡态原位合成或析出纳米复合热电材料。如具有纳米尺度 AgSb 和 NaSb 颗粒的 PbTe—AgSb 和 PbTe—NaSb 复合体系和 Yb₂O₃、InSb、GaSb 纳米第二相的方钴矿复合材料等^[31—33], 其晶格热导率均有明显降低。

3 微型热电器件

由于微电子工业的迅速发展, 微型热电器件的研究正受到高度重视。目前微型热电器件的研究主要集中在室温区域, 因

而室温附近热电材料的电热输运性能优化, 特别是在薄膜、纳米线和超晶格结构等低维结构中实现的低热传导, 可有效提高微型热电器件的热电性能。表 1 和表 2 分别给出了近年来报道的几种典型微型热电发电器和微型

型热电制冷器及其性能。例如, 德国 MicroPelt 公司的 Harald Böttner 等^[40]通过在两个 Si 片上溅射制备 20 μm 的 n 型 Bi₂Te₃ 和 p 型 (BiSb)₂Te₃ 膜, 并在其表面电镀上锡铅焊接层, 然后使用有一定形状的掩模板刻蚀出有一定几何形状的 p/n 单体, 再将互补的 p/n 单体对焊, 成功制备出高密度的微型热电器件, 可实现 40 W/cm² 的制冷密度和 11.2 mW/cm² 的电输出功率密度。美国 RTI

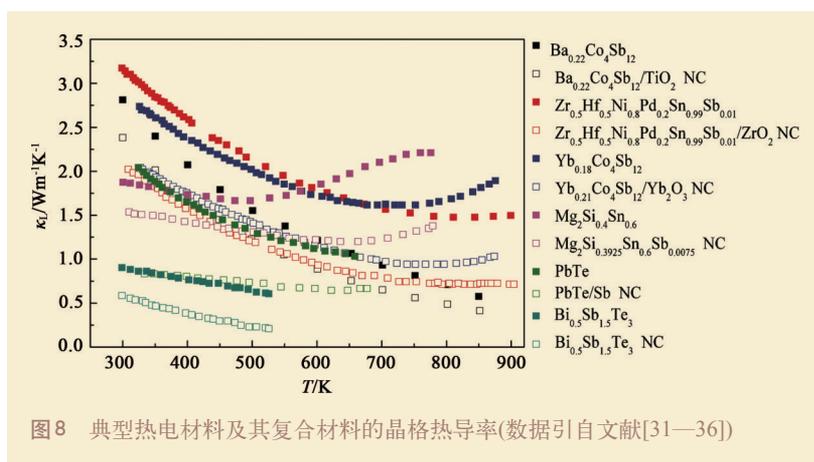


图8 典型热电材料及其复合材料的晶格热导率(数据引自文献[31—36])

率, 提高材料热电性能。图 8 给出了几种典型热电材料及其纳米复合材料的晶格热导率。可以看出, 纳米第二相的引入使得晶格热导率明显降低。

现有的材料微结构层次上引入的纳米分散相的方法分为外掺法(ex-situ)和内掺法(in-situ)。外掺法有采用研磨、球磨等方法制得基体与第二相的混合物^[30]。该方法的缺点是难以实现第二相颗粒在纳米尺度上的均匀分布, 烧结后的第二相颗粒主要分布

公司的 Venkatasubramanian 等^[41,43]通过制备高热电性能的 p 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格薄膜 ($ZT=2.4$) 和 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_{2.83}\text{Se}_{0.17}$ 超晶格薄膜 ($ZT=1.4$), 开发出垂直结构的超晶格热电器件。与普通薄膜器件相比, 器件输出性能实现大幅提升, 最大制冷密度达 128 W/cm^2 , 5K 温差下的电输出功率密度达 6.74 mW/cm^2 。美国加州大学 Santa Cruz 分校的 Shakouri 等^[44]测试了基于 p 型 $\text{Si}/\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ 超晶格薄膜的热电制冷器的性能, 将超晶格薄膜堆叠 200 层 ($3\mu\text{m}$ 厚) 后, 其室温下最大制冷温差约为 3K, 最大制冷功率密度约为 600 W/cm^2 。天津大学王为等^[45]在电化学制备低维碲化铋基热材料及其微器件应用方面做了大量的研究工作。他们利用氧化铝多孔模版制

备 n 型和 p 型 Bi_2Te_3 纳米线阵列, Seebeck 系数分别为 $-188 \mu\text{V/K}$ 和 $270 \mu\text{V/K}$, 并进一步开发出纳米线阵列微型热电器件。

微型热电器件由单个微小的热电对集成, 热电材料的热电性能是影响器件性能的核心因素。基于物理气相沉积、化学气相沉积、电化学沉积等技术制备的单层多晶热电薄膜在热电性能上未有显著突破。基于超晶格热电薄膜制备的微型热电器件显示出较好的热电性能, 然而, 制备厚度达几微米甚至几十微米的超晶格薄膜, 成本极其昂贵。同时, 超晶格薄膜材料在高热流密度和电流密度下的可靠性和稳定性也有待检测。另外, 随着热电臂尺寸的降低, 热电单元本身的电阻和热阻显著降低, 而接触电阻和寄生热阻

表 1 微型热电发电机及其性能

研究机构	热电材料	器件结构	面积/ mm^2	热电对数量	热电单元长度/ μm	温差/ K	开路电压/ V	输出功率密度/ (mW/cm^2)
Infineon ^[37]	n/p-Poly Si	In-plane	6	59400	—	5	0.66	0.00018
DTS ^[38]	n- $\text{Bi}_2(\text{TeSe})_3$ p- $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	In-plane	63.65	2250	50	5	2	0.0025
JPL ^[39]	n- Bi_2Te_3 p- $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	Cross-plane	2.89	63	20	1.25	0.004	0.0346
MicroPelt ^[40]	n- Bi_2Te_3 p- $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	Cross-plane	25	1800	20	10	2.3	11.2
RTI ^[41]	n/p- Bi_2Te_3 超晶格	Cross-plane	460	512	5	5	1.247	6.74

In-plane 结构指热电对结构与衬底表面平行, Cross-plane 结构指热电对结构与衬底表面垂直

表 2 微型热电制冷器及其性能

研究机构	热电材料	器件结构	面积/ mm^2	热电对数量	热电单元长度/ μm	最大制冷温差/ K	最大制冷功率密度/ (mW/cm^2)
I-Yu Huang 等 ^[42]	n/p-Poly Si	In-plane	100	62500	—	5.6	—
JPL ^[39]	n- Bi_2Te_3 p- $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	Cross-plane	2.89	63	20	2	—
MicroPelt ^[40]	n- Bi_2Te_3 p- $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$	Cross-plane	11.4	—	20	31	40
RTI ^[43]	n/p- Bi_2Te_3 基超晶格	Cross-plane	—	2	5	55	128
A.Shakouri 等 ^[44]	p-Si/ $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 超晶格	Cross-plane	0.04×0.04	1	3	2.5	600

的影响则显著上升,因而制约了微型热电器件的能量转换效率。因此,提高微型热电器件的性能需要进一步提高材料的热电性能,降低接触电阻和寄生热阻,优化器件结构及制备工艺。

4 结论

本文简单回顾了热电能量转换技术的工作原理,重点介绍了近来热电材料中的热输运调控方法和机制,特别对笼状结构中的宽频声子散射效应、新型声子液体热电材料的横波阻尼效应、低维结构和复合结构对热传导的影响进行了详细的论述;最后介绍了热输运的调控机制在微型热电器件中的应用研究进展。由于微电子信息和器件的飞速发展,小型化、微型化的自发电能源供给系统的需求日益庞大,在低功耗微型电源、无线传感器、红外探测器等

领域具有十分诱人的应用前景;而随着电子和光子元器件集成度的迅速提高,微区制冷已成为微电子加工业面临的巨大挑战和难题。微型热电能量转换技术作为一种同时兼顾利用环境温差来发电提供能源和在微区范围内具有超强的主动制冷的技术,有望在上述领域获得广泛的应用。综合热传导的输运机制和调控方法,在热电材料中实现全频段声子的散射从而获得尽可能低的晶格热导率,结合电输运性能的优化有望获得性能优异的热电材料,为微型热电器件的发展提供支撑,推动微型热电能量转换技术的应用。

致谢 感谢中国科学院硅酸盐研究所陈喜红、席丽丽、姚琴在论文写作过程中给予的帮助和支持。

参考文献

- 2011, 133: 7837
- [1] Vullers R J M, Schaijk R V, Doms I *et al.* Solid-State Electronics, 2009, 53: 684
- [2] Cobble M H. Calculations of Generator Performance, CRC Handbook of Thermoelectrics. BocaRaton: CRC Press, 1995
- [3] Mahajan R, Chiu C P, Chrysler G. Proceedings of the IEEE, 2006, 94: 1476
- [4] Sharp J, Bierschenk J, Lyon H B. Proceedings of the IEEE, 2006, 94: 1602
- [5] Cheng J H, Liu C K, Chao Y L *et al.* Cooling Performance of Silicon-Based Thermoelectric Device on High Power LED. In: The 24th International Conference on Thermoelectrics. Clemson, 2005.53
- [6] Buist R J. Calculation of Peltier Device Performance, CRC Handbook of Thermoelectrics. BocaRaton: CRC Press, 1995
- [7] 史迅, 席丽丽, 杨炯等. 物理, 2011, 40(11): 710
- [8] Zhou J, Yang R, Chen G *et al.* Phys. Rev. Lett., 2011, 107: 226601
- [9] Zhou J, Wang Y, Sharp J *et al.* Phys. Rev. B, 2012, 85: 115320
- [10] Shi X, Yang J, Salvador J R *et al.* J. Am. Chem. Soc., 2011, 133: 7837
- [11] 黄昆. 固体物理学. 高等教育出版社, 1999
- [12] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O. Phys. Rev. B, 1992, 46: 6131
- [13] Pohl R O. Phys. Rev. Lett., 1962, 8: 481
- [14] Yang J. Thermal conductivity: Theory, Properties and Applications. New York: Kluwer Press, 2010. pp. 1—20
- [15] Yang J, Meisner G P, Morelli D T *et al.* Phys. Rev. B, 2001, 63: 014410
- [16] 席丽丽, 杨炯, 史迅等. 中国科学, 2011, 41(6): 706
- [17] Shi X, Bai S Q, Xi L L *et al.* J. Mater. Res., 2011, 26(15): 1745
- [18] Liu H L, Shi X, Xu F F *et al.* Nature Materials, 2012, 11: 422
- [19] 陈立东, 熊震, 柏胜强. 无机材料学报, 2010, 25(6): 561
- [20] Zhou J, Li X, Chen G *et al.* Phys. Rev. B, 2010, 82: 115308
- [21] Liao C N, Wang Y C, Chu H S. J. Appl. Phys., 2008, 104: 104312
- [22] Takashiri M, Miyazaki K, Tanaka S *et al.* J. Appl. Phys., 2008, 104: 084302
- [23] Hicks L D, Dresselhaus M S. Phys. Rev. B, 1993, 47: 12727

- [24] Hicks L D, Harman T C, Sun X *et al.* Phys. Rev. B, 1996, 53: R10493
- [25] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T *et al.* Nature, 2001, 413: 597
- [26] Harman T C, Taylor P, Walsh M P *et al.* Science, 2002, 297: 2229
- [27] Yang R, Chen G, Dresselhaus M S. Phys. Rev. B, 2005, 72(12): 125418
- [28] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J *et al.* Nature, 2008, 451: 168
- [29] Yang R, Chen G, Dresselhaus M S. Nano Lett., 2005, 5 (6): 1111
- [30] Shi X, Chen L D, Bai S Q *et al.* J. Appl. Phys., 2007, 102: 103709
- [31] Xiong Z, Xi L L, Ding J *et al.* J. Mater. Res., 2011, 26: 1848
- [32] Li H, Tang X, Zhang Q *et al.* Appl. Phys. Lett., 2009, 94: 102114
- [33] Zhao X Y, Shi X, Chen L D *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 89(9): 092121
- [34] Zhang Q, He J, Zhu T J *et al.* Appl. Phys. Lett., 2008, 93: 102109
- [35] Kanatzidis M G. Chem. Mater., 2010, 22: 648
- [36] Poudel B, Hao Q, Ma Y *et al.* Science, 2008, 320: 634
- [37] Strasser M, Aigner R, Franosch M *et al.* Sensors and Actuators A, 2002, 97—98: 535
- [38] Stark I, Stordeur M. New Micro Thermoelectric Devices Based On Bismuth Telluride-Type Thin Solid Films. In: The 18th International Conference on Thermoelectrics. Hyatt Regency Baltimore, 1999. 465
- [39] Snyder G J, Lim J R, Huang C K *et al.* Nature Materials, 2003, 2: 528
- [40] Bottner H, Nurnus J, Schubert A *et al.* New high density micro structured thermogenerators for stand alone sensor systems. In: The 26st International Conference on Thermoelectrics. Jeju, 2007. 306
- [41] Venkatasubramanian R, Watkins C, Caylor C *et al.* Microscale thermoelectric devices for energy harvesting and thermal management. In: The Sixth International Workshop on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications. Berkeley, 2006. 1
- [42] Huang I Y, Lin J C, She K D *et al.* Sensors and Actuators A, 2008, 148: 176
- [43] Bulman G E, Siivola E, Shen B *et al.* Appl. Phys. Lett., 2006, 89(12): 122117
- [44] Shakouri A, Zhang Y. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2005, 28(1): 65
- [45] Wang W, Jia F L, Huang Q H *et al.* Microelectronic Engineering, 2005, 77: 223



15th anniversary 2013
中国国际光电博览会十五周年
1999-2013

第15届 中国国际光电博览会

2013年9月4-7日
深圳会展中心



十五年锐意创新
感谢您一路同行




精密光学展
精采纷呈

了解更多展会信息, 请登陆: WWW.CIOE.CN



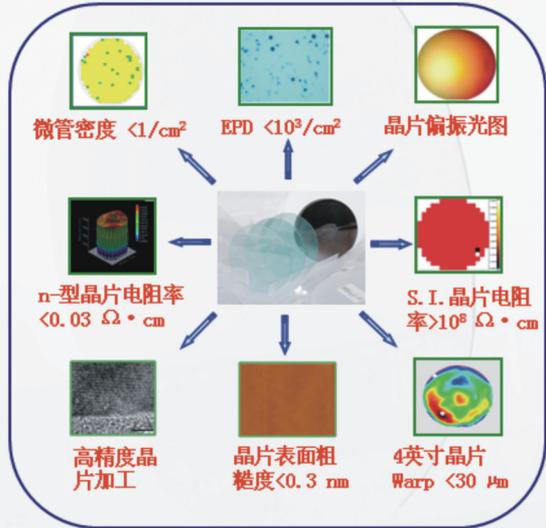
中国国际光电博览会
CHINA INTERNATIONAL
OPTOELECTRONIC
EXPO

中国国际光电博览会组委会
电话: +86 755 8629 0901
传真: +86 755 8629 0951
E-Mail: cioe@cioe.cn

TANKEBLUE 天科合达

北京天科合达蓝光半导体有限公司, 核心技术源于中科院物理所, 是我国碳化硅单晶研、产、销的旗帜企业, 产品覆盖2-4英寸、导电型及半绝缘型晶圆。

碳化硅晶圆产品全球供应商



微管密度 $<1/cm^2$ EPD $<10^3/cm^2$ 晶片偏振光图

n-型晶片电阻率 $<0.03 \Omega \cdot cm$ S.I. 晶片电阻率 $>10^8 \Omega \cdot cm$

高精度晶片加工 晶片表面粗糙度 $<0.3 \mu m$ 4英寸晶片 Warp $<30 \mu m$

联系电话: 010-62670942 (吉小姐)
网址: www.tankeblue.com