

热电材料研究中的基础物理问题^{*}

史 迅 席丽丽 杨 炯 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)

摘 要 热电转换技术主要包括利用半导体材料的泽贝克(Seebeck)效应将热能直接转化成电能和利用佩尔捷(Peltier)效应直接将电能转化成热能. 文章简单回顾了热电转换材料中的物理效应及相关研究进展, 重点介绍了常规热电材料(即窄带半导体)中的一些基本物理问题, 其中包括一个好的热电材料应该具有的特性, 以及提高半导体材料的电导率和泽贝克系数, 降低热导率的物理机制和方法. 文章还介绍了近年来电子晶体—声子玻璃类材料以及低维热电材料等热点问题的研究进展. 最后还简单讨论了非常规热电材料的研究现状与趋势.

关键词 热电材料, 物理问题, 电导率, 泽贝克(Seebeck)系数, 热导率, 电子晶体—声子玻璃类材料, 低维材料

Basic physics in thermoelectrics

SHI Xun XI Li-Li YANG Jiong ZHANG Wen-Qing[†] CHEN Li-Dong

(Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure,

Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract Thermoelectric technology offers the possibility of reliable methods for converting waste heat into useful electricity using the Seebeck effect, and for accurate cooling using the Peltier effect. This paper focuses on the fundamental physics and recent development of traditional thermoelectric materials, i. e. narrow band-gap semiconductors, including the criterion for a good thermoelectric material, the physical mechanisms and methods for improving the Seebeck coefficient and electrical conductivity, and the approaches for reducing thermal conductivity. The physics in the development of phonon-glass-electron-crystal materials and low-dimension thermoelectric materials, recent hot topics in the study of thermoelectric compounds, will also be discussed. Finally, a brief introduction to recent advances in non-traditional thermoelectric materials research will be given.

Keywords thermoelectric materials, physics, electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermal conductivity, phonon-glass-electron-crystal materials, low dimension materials

1 引言

新能源材料是指实现新能源的转化和利用以及发展新能源技术中所需要用到的材料, 主要包括储氢材料、锂离子电池材料、太阳能电池材料以及核能材料等. 其中热电转换技术作为一种新型的清洁能源技术近几年在国际上受到广泛关注, 尤其是将其应用于工业废热、余热的利用以及太阳光热的复合

发电, 有望为提高能源的利用率、缓解环境污染问题提供一种综合协调的途径.

热电转换技术是利用材料的泽贝克(Seebeck)效应和佩尔捷(Peltier)效应将热能和电能进行直接

^{*} 国家重点基础研究发展计划(批准号:2007CB607503)、国家自然科学基金(批准号:50825205, 50821004)资助项目; 中国科学院知识创新项目(批准号:KJ CX2-YW-H20)

2011-04-12 收到

[†] 通讯联系人. Email: wqzhang@mail.sic.ac.cn

转换的技术,包括热电发电和热电制冷^[1].这种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.它作为一种特殊电源和高精度温控器件,在空间技术、军事装备、信息技术等高新技术领域获得了普遍应用.尽管热电材料具有如此多的优点,有望在人类生活的各个方面发挥巨大的作用,但是目前现有的热电材料的转换效率还比较低,限制了热电材料的广泛应用.除热端和冷端温度外,热电材料性能优值(ZT)是表示热电材料转换效率高低的唯一指标.该值定义为: $ZT = S^2\sigma T/(\kappa_e + \kappa_L)$,其中 S 是材料的泽贝克系数,也称为热电势, σ 是电导率, T 是绝对温度, κ_e 是载流子热导率, κ_L 是晶格热导率.目前商用热电材料的 ZT 值在1.0左右,相应器件的能量转换效率小于10%,远远低于普通热机约35%的发电效率.然而理论计算表明,热电材料的 ZT 值并无上限,其能量转换效率可以无限接近卡诺循环效率,因此,了解热电材料中的基本物理问题,寻找进一步提高材料性能的物理机制和方法,已经成为世界各国科学家的奋斗目标.

2 热电材料中的物理效应和研究进展

2.1 热电效应

1821年,德国科学家泽贝克首先报道了热电材料的第一个现象——泽贝克效应.泽贝克效应是热能转化为电能的现象,当两个不同的导体两端相接组成一个闭合回路时,如果两个接头处于不同的温度,闭合回路中会有电流流过,称为温差电流,这闭合回路就组成了温差电偶.1833年,法国科学家佩尔捷发现了热电材料的第二个现象佩尔捷效应.佩尔捷效应与泽贝克效应相反,是把电能直接转化为热能的现象.当两个不同的导体连通以后,通入电流,在接头处会有发热和吸热现象.需要注意的是,泽贝克效应和佩尔捷效应都是体效应,而不是表面或者界面效应.1850年,汤姆孙发现并建立了泽贝克效应和佩尔捷效应之间的关系,并预言了第三种热电现象——汤姆孙效应的存在,即当存在温度梯度的均匀导体中通有电流时,导体中除产生和电阻有关的焦耳热外,还要吸收或者放出热量,这部分热量称为汤姆孙热量^[1].图1显示了热电器件运用泽贝克效应发电和佩尔捷效应制冷示意图,由于p型材料的泽贝克系数为正值,n型材料的泽贝克系数为负值,将p型和n型材料如图所示组合在一起成为一个 π 对器件时,利用泽贝克效应产生的电势或

利用佩尔捷效应进行制冷的效果,二者可以叠加起来,相对于单个热电材料组成的器件,其能量转换效率大大提高.将这些 π 对器件按照需求和设计组装在一起,即成为热电模块.因此,在热电材料的实际应用中,需要同时具有很好的n型和p型材料,以实现能量转换效率和功率的最大化.

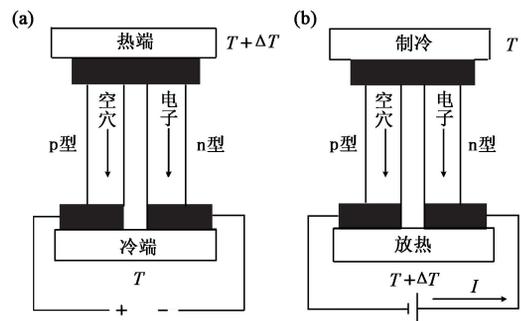


图1 (a) 泽贝克效应发电原理图;(b) 佩尔捷效应制冷原理图

2.2 热磁效应

上述效应是热能与电能之间的直接相互转换,将半导体材料置于磁场中,其热、磁和电输运特性会产生强烈的相互耦合,因而在材料的横截面上会产生4种新的物理效应,如图2所示.第一种是霍尔效应,即在材料中通电时,载流子在磁场下发生偏转,在横向两侧产生电压;第二种是能斯特(Nernst)效应,即在材料中沿垂直磁场的方向通过热流,同样会

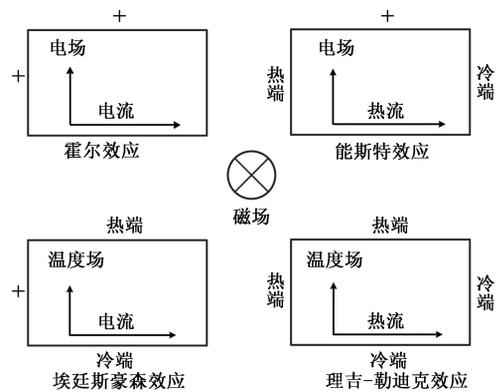


图2 4种热磁效应示意图

在横向两侧产生电压;第三种是埃廷斯豪森(Ettingshausen)效应,即在材料中沿垂直磁场的方向通过电流时,会在横向截面上进行放热和吸热;第4种是理吉-勒迪克(Righi-Leduc)效应,即在材料中沿垂直磁场的方向通过热流时,会在横向截面上进行放热和吸热.热磁效应和热电效应的内在机制都涉及载流子(电子与空穴)在外场下的输运行为,这两种效应通常耦合在一起^[1],其物理机制探索(尤其是涉及载流子输运的微观散射机制的研究)需要同时进行

这两种效应的测量与解释. 本文主要介绍热电效应与热电材料方面的基础知识, 对载流子输运与相关散射机制研究方面的系统知识有兴趣的读者, 可以参阅相关文献[1].

2.3 热电材料研究进展

热电效应首先是在金属材料中发现的. 迄今为止, 采用泽贝克效应制作的温差热电偶在温度测量方面有着广泛的应用. 然而, 金属材料中的高载流子浓度导致其泽贝克系数极小, 因而具有很低的热电优值. 20世纪50年代, 半导体材料的研发和应用, 为寻找高性能热电材料提供了一种新的途径, 目前已有的良好热电材料均为半导体材料. 20世纪50年代末期, 发现2种以上半导体形成的固溶体材料, 能大幅度地降低材料的热导率, 从而提高热电转换性能. 在这段时期, 热电材料的发展取得了重大突破, Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe 等固溶体合金相继被发现, 成为迄今为止最重要的一类热电材料. 此后, 科学界一直未停止对热电材料的探索, 但进展缓慢, 直到20世纪90年代, 随着对热电材料中很多基础物理问题理解的逐步深入, 对热电材料的研究取得了明显的进展, 很多新型的热电材料相继被发现, 如填充方钴矿 (filled skutterudite), 半霍伊斯勒化合物 (Half-Heusler), 笼合物 (clathrate), 以及结构复杂的 Zn_4Sb_3 和 In_4Se_3 等, 其最高热电性能优值也不断随之刷新 (见图3). 在很多物理特性存在突变的低维材料中, 报道的热电性能优值远高于传统的块体材料, 引起了热电材料研究者的极大兴趣, 拓展了热电材料研究的新方向. 因此, 在能源问题日益紧迫的今天, 快速发展的热电材料已成为世界各国的研发热点之一[2,3].

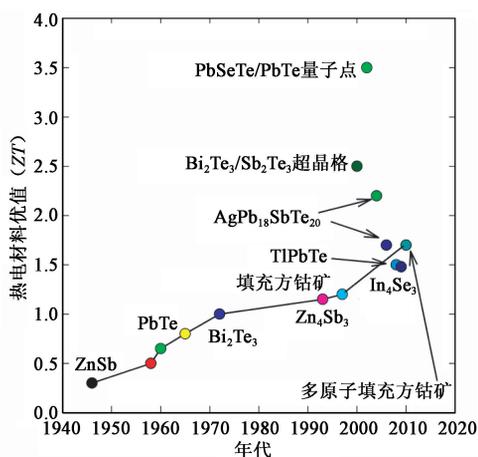


图3 热电材料优值(ZT)随年代发展的示意图(超晶格和量子点的 ZT 值由器件的工作效率外推或者类比获得)

3 基础物理问题概述

3.1 良好热电材料的基本特征

良好的热电材料需要具有很高的热能和电能相互转换效率. 在一个热电器件或者热电模块中, 能量转换的最大理论效率只与下列3个参数有关: 热端温度、冷端温度以及材料的 ZT 值, 其中只有 ZT 值与热电材料的本征特性相关, ZT 值越高, 材料的最大转换效率越高. 因此, 一个良好的热电材料首先需要具有极高的 ZT 值, 即极高的泽贝克系数 S 和电导率 σ , 以及极低的热导率 (包括载流子热导率 κ_c 与晶格热导率 κ_L). 固体理论中把材料分为金属、半导体和绝缘体三大类. 图4显示了材料的 S , σ , κ_L 和 κ_c 随载流子浓度变化的趋势, 随着载流子浓度的增加, 材料从绝缘体变为半导体, 再变到金属, 这时 S 急剧降低, σ 快速增加. 基于半导体的能带理论可以证明, 在载流子浓度大约为 10^{19} cm^{-3} 左右时, 具有最高的功率因子 ($S^2\sigma$) 及 ZT 值, 这属于典型的窄带半导体材料. 除了一些近藤材料外, 绝大多数热电材料几乎都属于窄带半导体这类图像, 这正是多年来传统热电材料的主要研究领域. 此外, 由图4可以说明, 材料的 S , σ 和 κ_c 三者密切相关, 在对某一个参数进行优化的同时, 其他的参数也随之发生变化. 在一类固体半导体材料中, 参数 S 和 σ 的优化常常是相互牵制的, 因而人们习惯用材料的功率因子来衡量其电传输性能. 尽管图4中似乎 κ_L 和电传输参数基本无关, 可以相对独立进行调控和优化, 然而, 实际上人们对电传输性能的优化通常会影响到改变固体材料晶格的振动模式和声子输运散射机制, 随之改变材料的晶格热导率. 同时, 一个良好的热电材料会具有适中或者较高的载流子浓度, 从而存在较强的电子和声子相互作用, 因而对其电传输性能优化的同时, 必然导致晶格热导率的变化和波动. 反之, 通过对材料微观结构的调整和优化可以有效地降低晶格热导率, 但同时也会对电传输性能产生不可忽略的影响. 因此, 固体中所有的电和热传输参数紧密联系在一起, 几乎很难对其中的一个或几个参数进行独立调控, 而这正是一个固体材料很难获得优异热电性能的内在机制与主要原因.

结合传统的固体能带理论可以说明, 一个半导体材料要成为优良的热电材料, 至少应具备以下4个条件: 一是接近费米能级的电子能带具有高的晶体对称性, 有尽可能多的能谷, 有较大的载流子有效

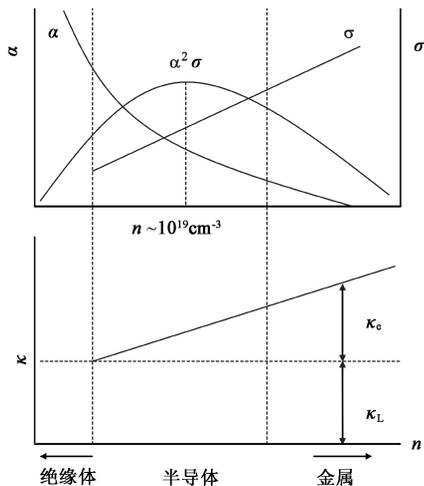


图4 材料的泽贝克系数 S 、电导率 σ 、晶格热导率 κ_L 、载流子热导率 κ_e 和与载流子浓度 n 关系的示意图

质量,从而获得较高的 S 值;二是由电负性相近的元素组成化合物,减少载流子输运中的极性散射,从而得到合理大小的迁移率,以保证有效质量和载流子迁移率之积尽可能大;三是禁带宽度在 $10k_B T$ 左右,其中 T 接近使用温度,保证材料的 ZT 在使用温度附近具有最佳值;四是具有较低的晶格热导率,一般重元素组成的材料的热导率都较低. 目前已有的性能较好的热电材料,基本满足以上条件^[4].

3.2 电导率 σ 和禁带宽度 E_g

材料的电导率由载流子浓度和迁移率决定. 为了获得大的功率因子,载流子的浓度存在一个最佳范围,并且还必需具有尽可能高的迁移率. 一般单晶体的迁移率最高,随着材料中缺陷浓度的增加,会引入各种不同物理机制的载流子散射,从而降低载流子的迁移率. 随着晶粒尺寸降低到几十纳米甚至以下时,晶粒尺寸以及相关界面也将影响载流子的平均自由程,从而显著改变材料的电输运性能.

半导体材料的电学性能与禁带宽度 E_g 关系密切. 如上所述,理论上与单带抛物线模型吻合的热电材料禁带宽度应该在材料工作温度的 $10k_B T$ 左右 (T 是工作温度). 如小于该值,材料在较低温度时就达到了半导体本征激发温度,大量的电子和空穴同时存在于材料中. 此时,总的泽贝克系数 $S_{\text{total}} = (S_1\sigma_1 + S_2\sigma_2)/(\sigma_1 + \sigma_2)$, 其中 1 和 2 分别代表电子和空穴. 由于本征激发时材料中电子和空穴的浓度相当,因而其对应的电导率相差较小,然而,电子的泽贝克系数为负值,而空穴的泽贝克系数为正值,因此本征激发时会剧烈降低泽贝克系数,极大损害材料的热电性能. 当禁带宽度很大时,则在工作温度时,材料的热电性能远未达到其最佳值. 其实 $E_g \sim$

$10k_B T$ 是个很模糊的数字,它随着材料的载流子浓度及其电子结构特征的变化而变动. 实际上,很多物理参数包括掺杂能级等也会对其产生影响. 因此,人们一般认为禁带宽度在 $5-10k_B T$ 左右比较合适.

3.3 泽贝克系数

材料的泽贝克系数主要由费米能级附近的电子结构决定,高的晶体对称性和费米能级附近具有尽可能多的能谷,以及大的有效质量都会导致较大的 S 值. 固体能带理论研究表明,材料的泽贝克系数由费米能级附近的电子能态密度及迁移率随能量的变化来决定. 因此,增加材料的泽贝克系数主要有两种物理方法. 一是在费米能级附近引入一个局域化的尖峰,可能显著增加电子能态密度随能量变化的斜率,如图 5 所示,这在早期的金属合金材料(如 NiCu)已得到证实^[1]. 最近 Heremans 等人报道的典型的 PbTe 热电材料中通过 Tl 掺杂元素^[5],在费米能级附近引入一个由 Tl 引起的局域化波峰,从而显著改变费米能级附近的能态密度,导致该材料的泽贝克系数增大 1.7—3 倍,材料的热电优值从 0.7 增加到 1.5. 第二种增加泽贝克系数的方法是改变载流子的散射机制,从而改变迁移率随能量的依赖关系. 各种不同的载流子散射机制对应着不同的弛豫时间常数 (τ_0) 和指数 (r), $\tau = \tau_0 E^r$. 例如,对电子—声子散射,弛豫时间指数为 $-1/2$; 而电离杂质散射的 r 值为 $3/2$,一般泽贝克系数随弛豫时间常数的增加而加大. 因此,在一个热电材料中引入电负性相差较大的掺杂原子,可以有效地增加电离杂质散射的程度,在一定范围内提高材料的泽贝克系数. 然而,一般而言,在材料中增加电离杂质散射,会明显降低材料的电导率,因此对材料功率因子的提升并不是特别明显. 近来,史迅等人在 I 型笼合物中通过在框架原子位置替代过渡族金属^[6],发现适当的杂质不但能有效地增加载流子的电离杂质散射程度(见图 6),从而增加泽贝克系数,而且由于过渡族金属在笼合物框架中的与原框架原子间的合适化学键,其电导率未见下降甚至略有提高,导致材料的功率因子获得了显著的提高,其最大提升幅度达到 200%.

3.4 热传导的散射机制及最小晶格热导率

一般材料中的热传导可分为载流子和晶格振动(声子)两部分的贡献,对半导体热电材料来说,这两部分贡献相当,金属以电子的贡献为主,而绝缘体以晶格振动的贡献为主. 如何把这两部分贡献精确区别出来是迄今为止尚未解决的难题. 通常人们根据维德曼—弗兰兹(Wiedmann-Franz)定律来计算载

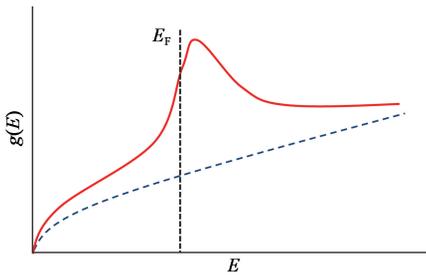


图5 电子态密度随能量变化示意图(波峰表示掺杂引起的局域态密度的改变,优化载流子浓度使费米能级位于该位置附近,可以获得较好的热电优值)

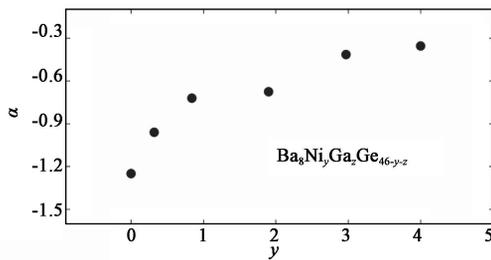


图6 Clathrate 材料($Ba_8Ni_yGa_2Ge_{46-y-z}$)中室温载流子散射参数 α 和 Ni 的含量 y 的关系(其中 α 值为室温附近载流子迁移率随温度变化的指数,即 $\mu_H \propto T^\alpha$. 对电子-声子散射, α 值为 -1.5 ; 对电离杂质散射, α 值为 1.5)

流子的热导率 κ_e , 即 $\kappa_e = L_0 \sigma T$, 其中 L_0 为洛伦兹常数, 对理想金属, $L_0 = 2.45 \times 10^{-8} V^2/K^2$. 然后从总热导率中减去载流子部分, 得到晶格热导率. 该方法需要用到洛伦兹常数, 然而半导体材料中洛伦兹常数至今无法准确测量, 造成了数据解析及物理分析时的误差及失真. 实际上载流子热导率主要由电导率决定. 由于热电材料一般需要优化载流子浓度以获得较高的功率因子, 因此载流子热导率可调节的范围和程度很小, 一般热传导的优化主要是通过引入各种声子散射机制来降低晶格热导率. 这些散射机制主要包括晶界对低频声子的散射, 点缺陷对中高频声子的散射以及声子-声子相互作用. 这些声子散射机制有很强的温度依赖关系, 例如晶界散射主要是低温下的作用, 点缺陷散射主要是中高温时起主导作用; 而声子-声子相互作用则主导高温下的声子散射机制^[7]. 一个好的热电材料要求具有极低的晶格热导率, 理想的情况是声子谱中各个频率段的晶格声子都受到很强的散射, 对热传导无直接贡献. 因此, 了解认识热传导过程中的各种散射的物理机制, 可以在设计热电材料时, 有针对性地选择相应的方法和手段来散射特定频率段的传热声子, 从而有效地降低晶格热导率, 提升材料的热电转换性能.

在讨论固体中的热传导时, 一个重要的物理概念是最小晶格热导率^[8]. 固体理论形象地采用声子

术语来描述晶格的热振动与热运输, 因而晶格热导率的大小取决于声子之间的平均自由程. 对晶体来说, 有序完美的晶体结构决定了热传导过程中声子的散射较弱, 因而具有很大的声子平均自由程. 对于非晶材料, 其长程无序排列的结构决定了热传导主要由原子的近邻结构决定, 其声子平均自由程远小于晶体尺寸, 大约为几个原子之间的距离^[7]. 然而在高温时, 材料中晶格热振动幅度急剧加大, 声子和声子之间的非线性散射(即 Umklapp 过程散射)作用增强, 其晶格热导率随温度增加而迅速降低, 不管是晶体还是非晶体, 其声子平均自由程逐渐接近其原子之间的距离. 因此人们会问, 声子平均自由程是否存在一个最小值, 即固体材料中是否有一个热导率的最小极限值? 采用声子的概念, 声子在晶格中传播时受到晶格原子振动和各种缺陷的散射, 因此, 理论上的最小声子波长应该接近固体材料中的原子之间的最近邻距离. 目前有两种方法定义最小声子波长: 一种认为最近邻距离就是最小波长^[9]; 另一种定义认为最近邻距离的一半为最小波长^[8], 两者的数值正好相差一倍. 笔者认为, 后一种定义更接近物理本质. 据此可以估算一般固体材料中的最小晶格热导率大约在 $0.15 W/m \cdot K$ 到 $0.3 W/m \cdot K$ 之间. 但是, 当固体材料的密度很小时, 其原子之间的平均距离会远高于密集堆积状态下的值, 因而可能具有更低的最小热导率. 近年来, 人们尝试在多种材料体系中采用各种方法来降低晶格热导率, 虽然有部分结果说明有可能逼近甚至低于材料的最小晶格热导率, 但由于测量等方面的原因, 该问题仍然是目前的一个争论点.

3.5 电子晶体-声子玻璃材料

综上所述, 一个材料的电导率、泽贝克系数和热导率三者密切相关, 对某一个参数的优化势必影响到其他两个参数. 因此, 人们几乎不可能对这些参数进行独立的调控, 以提升它们的热电性能, 热电材料研究的难处就在于此. 20 世纪 90 年代, 美国科学家 G. Slack 提出一种理想化的概念性热电材料^[10]: 电子晶体-声子玻璃材料, 即材料具有理想晶体一样优异的电输运性能和玻璃一样的低热导率. 电子晶体-声子玻璃这个概念的提出, 引出了很多的基本物理问题, 如它的定义是什么? 真的存在电子晶体-声子玻璃吗? 如果存在, 如何实现? 是否可以独立调控其电和热输运性能? 对这些物理基本问题的理解和认识, 无疑将会推动热电材料的设计和优化, 从而真正实现高性能的电子晶体-声子玻璃热电材料.

按目前的理解,为了满足电子晶体一声子玻璃材料性能方面的要求,可以定性地说,一种良好的热电材料至少需要满足以下几个条件^[11]:一是晶胞中至少有3种不同的原子占位,其中一个晶格位置的原子的化学键结合相对比较松散,它的局域改变不明显影响材料的主体结构 and 电学性能;二是这些结合松散的原子没有很强的长程相互作用;三是除了点缺陷散射之外,非常可能还需要存在其他的声子散射机制来获得玻璃一样的低热导率.纵观目前已发现的材料,人们一般认为,具有框架结构的方钴矿和笼合物等笼状结构材料满足以上的这些基本需求(见图7),因而可能是较为理想的电子晶体一声子玻璃材料^[12,13].方钴矿和笼合物的框架由电负性相近的元素构成,具有高的载流子迁移率和电学性能;它们的晶体结构中存在尺寸很大的空洞,可以填入外来原子形成一种填充式的新型结构.这些填充原子与周围其他原子的直接化学键作用相对较弱,在空洞中的振动幅度远大于其他位置上的原子,是一种典型的局域振动;这些空洞中的填充原子对载流子的散射作用较弱,基本不改变系统的电输运特性,但可以通过声子共振和点缺陷两种散射机制(尤其是前者)强烈地散射声子而减低热导,从而提供了可以独立调控电和热输运性能的可能性.

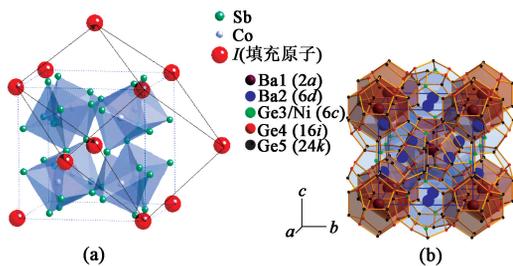


图7 (a) CoSb_3 方钴矿的晶体结构图(每个晶胞中有8个 $[\text{CoSb}_6]$ 八面体,在体心位置有一个由12个Sb原子围成的较大的空洞,可以填入其他原子形成填充式的新结构);(b) I型笼合物材料($\text{Ba}_8\text{Ni}_y\text{Ga}_z\text{Ge}_{16-y-z}$)的晶体结构图(每个晶胞中,有框架原子构成的2个Ni/Ga/Ge十二面体和6个Ni/Ga/Ge十四面体,在这些十二面体和十四面体的中间存在较大尺寸的空洞,一些碱、碱土和稀土金属可以填充到空洞中,形成稳定的化合物)

实际上,到目前为止,电子晶体一声子玻璃本身的物理内涵并无准确的定义.在过去十余年中,人们一直默认填充方钴矿和笼合物材料具有典型的电子晶体一声子玻璃材料特性.然而,2008年,Koza等发表了满填充方钴矿中非弹性中子散射实验的文章^[14],他们发现满填充时的填充原子的振动是相干的,从而认为该材料实际上是一种声子晶体,而不是声子玻璃;随后有报道质疑笼合物化合物也不是声

子玻璃^[15].这些观点给人们带来疑问:真的存在声子玻璃吗?最近,史迅等人在部分填充的方钴矿的非弹性中子散射实验中发现,填充原子的局域化振动是非相干的^[16],他们认为,在方钴矿中存在一个相干和非相干临界尺度,在n型部分填充的 CoSb_3 材料中,当填充量小于阈值(~ 0.29)时,不同位置的填充原子的振动之间以非相干为主,而大于该填充阈值时,则可能以相干为主.他们还拓展了在该类笼状化合物中实现声子玻璃的条件,这就是不仅仅要求填充原子的振动是非相干的,而且还要求材料的晶格热导率接近或达到固体中的最小热导率.史迅等人通过在空洞位置引入具有不同振动频率的多种填充原子,实现了晶格声子的宽频谱散射,从而获得了晶格热导率的最小值.因此,他们认为在这种多填的方钴矿中,实现了真正意义上的声子玻璃行为.由于热导率持续降低并接近最小晶格热导率,该材料的热电优值 ZT 从单填系统中的1.1提高到了双填系统中的1.4^[17],在多填系统中实现了1.7^[16](图3),为目前已报道的非纳米结构块体材料的最高值.尽管人们对声子玻璃材料已有一定的了解和认识,然而,在电子晶体一声子玻璃材料中,仍然有很多基础物理问题不甚了解,包括是否真正能实现独立调控电和热传输性能,这些都限制了人们对该体系材料进一步的结构设计和性能优化.

3.6 低维材料中的新物理机制

低维材料(包括量子点、纳米线、纳米管与量子阱等)以及具有纳米结构的块体材料,是最近20年来的最热门的研究方向之一.在热电材料研究领域,低维与纳米材料也是研究的热点之一,它可能有很多新颖的物理机制,可望大幅度地提高材料的热电优值.低维结构对材料性能的影响突出表现在两个方面:一是热导率的降低;二是电子能态结构的改变引起电性能的变化.在低维材料中,声子的振动模式与输运会受到低维结构本身与界面的影响,其平均自由程大大减小,呈现出很强的尺寸与界面效应.在热电材料研究中,已有很多成功的报道,实现了晶格热导率在纳米结构或纳米线中的下降,从而导致热电优值的提升.如Poudel等人利用球磨方法获得晶粒尺寸小于100nm的 Bi_2Te_3 热电材料^[18],其热电优值由1.2提高到1.4.Xie等人采用熔体旋甩(melt-spin)方法制备了清洁晶界的 Bi_2Te_3 纳米块体材料^[19],其 ZT 值提高到了1.5.Boukai和Hochbaum等在Si纳米线中,通过改变纳米线的管径大幅度地降低热导率,从而把 ZT 值从Si单质的0.3提高到了1.0^[20,21].

Yang 等在具有纳米结构的 $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ 材料中获得了高于 1.5 的 ZT 值^[22]。

低维材料中最有趣的是它的电子能态结构的改变。图 8 显示了电子能态结构在 3 维块体、2 维量子阱、1 维纳米线(或纳米管)和 0 维量子点中的示意图^[23]。在 3 维块体中,它是一条连续升高的曲线;在 2 维量子阱中,电子能态图呈现阶梯式的上升;在 1 维纳米线中,它的电子能态图显示为一端为突变的直线,另一端为类似 3 维块体的连续变化;在 0 维量子点中,电子能态图则为一根根分离的线条。这些低维材料中新的物理现象为热电材料的设计和 optimization 提供了新的思路。例如,这些阶梯式上升或者直线突变的电子能态密度,有可能极大地提高材料的泽贝克系数;如果低维材料中众多的界面散射声子的程度超过对载流子的散射,就有望对材料的热电优值大幅度的提升提供可能性。Harman 等人在 BaF_2 的基板上生长出 $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ 的超晶格量子点^[24],其报道的热电优值达到 3.5,远高于传统的 3 维块体材料。Venkatasubramanian 等人在 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格中报道了室温下 ZT 值大于 2.5^[25]。然而,近年来大量关于 0 维、1 维和 2 维材料的测量显示,它们的泽贝克系数与块体材料相当,并未表现剧烈增加的情况。同时,由于超晶格材料制备工艺的复杂,上述超晶格中的高 ZT 值很难在实验上得到准确的验证。这些都迫使人们开始重视低维材料中新物理机制的理解和认识,希望能够从中寻找到正确的和合适的方法来有效提高热电材料的性能。实际上,低维材料的电子结构图显示了泽贝克系数的提升只有在合适的条件下才能实现,如费米能级需位于突变上升的直线上,这就需要材料的载流子浓度、低维结构的尺寸大小等参数均处于最优化值,任何一个条件的失衡都有可能导导致低维效应的减弱甚至丧失。因此,这又为热电低维材料性能的调控与优化提出了新的课题。

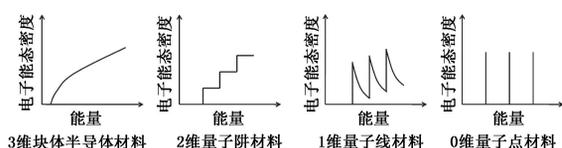


图 8 3 维块体半导体、2 维量子阱、1 维量子线和零维量子点的电子能态密度(DOS)示意图

3.7 块体复合材料

复合材料并无准确的定义,一般认为,一个材料中含有两种不同的物相时即可称为复合材料,近年

来有些学者认为,在基体中加入具有显著不同晶粒尺寸的同一种物相(如在微米级晶粒的基体中加入纳米小晶粒)也可称为复合材料。在复合材料中,一般认为有两种大的宏观效应:复合效应和散射效应。复合效应是两种物相性能的综合作用与平衡,一般满足线性关系,此时需要第二相含量较多,能形成连续或部分连续的分布。散射效应即第二相对基体性能的散射作用,此时需要第二相含量很少,独立地分布在基体中。对于热电复合材料而言,一般认为宏观意义上的简单复合效应不可能带来性能的明显提升,因而人们集中研究第二相含量较少时复合材料的热电性能,特别是第二相为纳米相时的纳米复合材料。从理论上讲,复合材料提高热电性能的依据有两点:一是第二相的选择性散射,即只散射晶格声子而不散射载流子;二是两相结合处的界面或第二相本身的能量过滤效应,即费米能级处的低能量载流子的运输被阻挡或者被冻结,从而有助于获得较大的泽贝克系数。

对第一种依据,在一个热导率很大的本征半导体中比较容易实现,此时材料声子的平均自由程远远超过载流子,合适的第二相颗粒的大小和分布可以获得针对性很强的选择性散射,在明显降低材料热导率的同时,很少或几乎不影响材料的电性能传输。如前所述,一般的半导体的热电性能很低,即使通过复合第二相粒子获得一定程度的提升,其热电性能仍然远低于一个良好的热电材料,没有实际应用的可能。研究者通常设想,以一个良好的热电材料为基体加入第二相粒子,若能实现对电子和声子的选择性散射,则有可能提升其热电性能。然而,一个优良热电材料的声子平均自由程通常与电子的平均自由程相比相当或者较低,如本文 3.5 节所提的方钴矿电子晶体—声子玻璃材料中,室温时电子的平均自由程大约为几十纳米量级,而声子的平均自由程则在几个纳米左右。因此,第二相粒子对载流子和声子的选择性散射作用并不明显,甚至消失或者颠倒,这些都限制了复合材料热电性能的进一步提升。

对第二种依据,情况则更为复杂,需要满足一系列的条件才有可能获得这类效应,例如必须把第二相粒子与基体界面处的能量势垒调控到费米能级附近,以及利用合适的第二相颗粒大小与分布,实现对载流子运输的连续过滤等等。实际上,第二相对载流子的过滤意味着很强的散射作用,其电导率必将大幅度降低,如何综合这些效应获得复合材料功率因子的提高,是一个十分有挑战性的课题。

实际复合材料中,上述各种效应以及其他作用都有可能存在,其热和电输运特性极其复杂,目前基本停留在实验探索阶段,尚无明确的解释和结论,其热电性能的改变也并不明朗和无明显规律.由于复合材料中影响输运性能的可能参数和因素太多,理论和实验上都很难独立调控和研究这些参数和因素,因而在复合材料中常常得到很多看似矛盾而又合理的结果.如在未填充的 CoSb_3 方钴矿中具有较高浓度的第二相颗粒时获得了性能的提升^[26],而在填充的方钴矿中,则在含有较低的第二相颗粒时可以提升其性能^[27].复合材料的性能和应用还受其他很多因素影响,尤其是在中高温区域,如第二相颗粒大小的分布、热稳定性、热膨胀系数的匹配、界面处的结合等等.最近 Zhao 等人在合成 Yb 填充方钴矿时采用原位反应,获得了氧化物尺寸从微米到纳米的极其宽广的尺寸分布^[28],Xiong 等采用原位反应,获得了 GaSb 纳米颗粒均匀分布的方钴矿复合材料^[29],由于第二相颗粒对热和电输运的综合作用,复合材料的热电性能都有一定程度的提升,但其具体的物理机制却并不清楚. Li 等在具有 InSb 纳米相的 In 和 Ce 双填方钴矿材料中,获得 ZT 值高于 1.4 的复合材料,然而决定该复合材料中高热电性能的物理机制并不明确,双填原子和纳米第二相对热电输运性能的具体影响和作用尚不明朗^[30].因此,热电复合材料的研究尚任重道远,如何发现和揭示其物理内涵和本质对输运性能影响,使人们对此有一个清晰的理解和认识,将是未来研究的一个重点和难点.

3.8 非常规热电材料(氧化物与强关联系统)

上述的讨论均为常规热电材料中的物理机制和规律,并集中在窄带半导体方面,其中载流子的输运特性可以采用传统的半导体能带理论并结合载流子在能带上的散射特性进行分析,即传统的半导体理论基本可以解释和分析其电输运特性.然而,对非常规材料(如氧化物和强关联系统等),载流子输运不仅与电子能带结构相关,而且和电子自旋、晶格、轨道的有序无序度以及它们之间的相互耦合密切相关,外场如温度场的微小扰动有可能引起电子能态的巨大变化,显示许多有趣的物理特性,如高温超导、巨磁阻效应等等.这是一个近年来方兴未艾的研究领域,本文只作简单描述.

对非常规热电材料中的电热输运行为,传统的固体能带理论不再完全适用,对实验数据不能给出合理的解释.近年来,人们主要集中在探索各种新奇

输运特性及其作为热电材料的应用可能性,同时也提出了多种物理模型和机制来理解非常规材料中的电输运性能,但迄今为止,还没有一个统一的物理机制来解释这类实验数据.非常规热电材料的典型代表为 NaCo_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 以及 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_x$ 等氧化物,它们都具有层状结构,输运特性显示很强的方向性.载流子输运主要是通过层与层之间或者格点间的跳跃(hopping)进行,其中最引人注目的是,在它们具有高载流子浓度的同时,还具有很高的泽贝克斯系数.泽贝克斯系数是熵与载流子的比值.在这些层状氧化物中,与传统窄带系统不同,泽贝克斯系数的大小决定于电子之间的关联程度与自旋熵的变化.由于不同自旋的电子态的简并度不同,载流子占据状态的变化导致系统不同的熵值. Koshibae^[31]等在 NaCo_2O_4 氧化物中发现,由于电子自旋状态的不同引起的泽贝克斯系数公式可写为: $S = (k_B/e)\ln(g_3/g_4)$, 其中 k_B 是玻尔兹曼常数, g_3 是 +3 价 Co 的轨道简并度,数值为 1, g_4 是 +4 价 Co 的简并度,数值为 6.因此,电子自旋引起的 S 值大约为 $154\mu\text{V/K}$,几乎与实验值一致.常规热电材料的 S 和 σ 紧密耦合在一起,难以进行独立调控.在非常规热电材料中,电子结构与电子自旋、晶格以及轨道的自由度有关,有可能实现对 S 和 σ 进行独立的调控. Koshibae 等认为,在一个同时具有电子自旋和轨道自由度的体系中^[32],通过调节电子自旋序和轨道序,则可以在不改变 σ 的同时,对 S 进行一定程度上的优化,从而可以独立地调控 S 和 σ ,为热电材料的设计和性能优化提供了一条新的思路.非常规热电材料显示许多不同寻常的输运特性,载流子的输运行为研究目前非常引人注目,但报道的热电优值 ZT 值都低于 1,明显小于常规半导体热电材料.因此,探索具有非常规输运特性的热电材料体系,系统认识和揭示非常规热电材料的电热输运特性,了解其物理机制和内涵是目前研究的重点,人们也希望这种探索可以为获得更高性能的热电材料提供新的思路.

非常规热电材料的另一个典型代表是有机热电材料,主要包括聚乙炔、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚对苯乙炔等,它们由具有共轭 π 键的聚合物经过化学或电化学掺杂后形成.与氧化物相似,其载流子输运主要是通过 π 电子在聚合物的分子链内、分子链之间以及晶域之间跳跃进行,其具体的影响和有关物理机制尚不清楚.由于有机热电材料具有原料价廉、加工简单、容易制备柔性器件等诸多优点,因而在低温及室温附近具有极大的应用潜力.近年来,有

机热电复合材料的研究也获得了明显的进展,如 Meng 等采用多壁碳纳米管阵列为模板制备出碳纳米管和聚苯胺的复合薄膜,其最大功率因子提升为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ W/m} \cdot \text{K}^2$ ^[33]. Yao 等人采用原位聚合法制备了以碳纳米管为核、聚苯胺为壳的碳纳米管和聚苯胺纳米复合材料,获得了比纯聚苯胺高 100 倍的热电优值^[34]. 与传统热电复合材料相比,有机热电复合材料中的物理问题更为复杂,对这些物理问题进行研究,将会是未来热电材料研究中的一项长期而艰巨的任务.

4 结束语

本文简单介绍了热电材料研究中的一些基础物理问题,以及近年来该领域中一些热点研究方向和材料中的新颖物理机制. 热电材料作为一种新型的清洁能源技术可望在废热和汽车尾气发电、太空技术、环保型冰箱和高精度温控等方面发挥重要的作用. 热电材料的应用除了需要高热电性能的材料外,还需要工艺成熟、成本低廉以及可以长期使用的器件设计和制备技术. 目前,商业上已获得实际应用的主要是室温区域的 Bi_2Te_3 基合金,虽然热电性能不是很好,但使用温度合适,器件制备工艺较为成熟. 在高温区域,已有热电材料成功应用的例子是美国国家航空和航天局(NASA)使用 SiGe 合金和 PbTe 材料作为特殊电源应用于太空. 由于太空中极高的真空度, SiGe 合金器件不需要考虑高温氧化等问题,因而其器件制备也较为简单. 然而,地面上在中高温应用的热电材料则需要考虑材料及器件的氧化等问题,尤其是在汽车尾气废热回收应用中,还必须考虑材料和器件的机械强度等. 热电器件的设计制造、热电发电系统的制备技术尚不成熟,同时该温区热电材料的性能也需要明显提高才能满足工业化应用的要求. 近年来,中国科学家在热电材料(包括方钴矿等),热电器件设计和制备,以及发电系统等的研发方面获得了一些进展,已成为国际上这一领域不可或缺的重要力量. 能源问题是未来全世界共同面临的严重问题,寻找清洁的新型能源或者提高已有能源的使用效率,已经成为世界各国迫切需要解决的问题. 目前,作为新能源材料研究领域的热点之一,热电材料已成为世界各国政府及工业界备受关注的研究领域,研究队伍每年都在不断扩大. 深刻认识热电材料中的电热输运的物理机制,并在此基础

上优化提高热电性能与探索新热电材料体系是该领域基础研究的核心问题.

参考文献

- [1] Goldsmid H J, *Electronic Refrigeration*, Pion Limited, 1986
- [2] Tritt T M, Subramanian M A. *MRS Bulletin*, 2006, 31:188
- [3] Yang J, Caillat T. *MRS Bulletin*, 2006, 31:224
- [4] Mahan G D. *Solid Stat. Phys.*, 1998, 51:82
- [5] Heremans J P, Jovovic V, Toberer E S *et al.* *Science*, 2008, 321:554
- [6] Shi X, Yang J, Bai S Q *et al.* *Adv. Func. Mater.*, 2010, 20:755
- [7] Berman R. *Thermal conduction in solids*, Oxford University, 1976
- [8] Cahill G, Watson S K, Pohl R O. *Phys. Rev. B*, 1992, 46:6131
- [9] Nolas G S, Cohn J L, Slack G A. *Phys. Rev. B*, 1998, 58:164
- [10] Slack G A. In: *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC, 1995
- [11] Cahill D G, Watson S K, Pohl R O. *Phys. Rev. B*, 1992, 46:6131
- [12] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*, 1996, 272:1325
- [13] Nolas G S, Slack G A, Schujman S B. *Semicond. Semimet.*, 2000, 69:255
- [14] Koza M M *et al.* *Nature Mater.*, 2008, 7:805
- [15] Christensen M, Abrahamsen A B, Christensen N S *et al.* *Nature Mater.*, 2008, 7:811
- [16] Shi X *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133:7837
- [17] Shi X *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92:182101
- [18] Poudel B, Hao Q, Ma Y *et al.* *Science*, 2008, 320:634
- [19] Xie W, Tang X, Yan Y *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94:102111
- [20] Boukai A I, Bunimovich Y, Tahir-Kheli J *et al.* *Nature*, 2008, 451:168
- [21] Yang S H, Zhu T J, Sun T *et al.* *Nanotechnology*, 2008, 19:245707
- [22] Hochbaum A I, Chen R, Delgado R D *et al.* *Nature*, 2008, 451:163
- [23] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y *et al.* *Adv. Mater.*, 2007, 19:1043
- [24] Harman T C, Taylor P J, Walsh M P *et al.* *Science*, 2002, 297:2229
- [25] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T *et al.* *Nature*, 2001, 413:597
- [26] Shi X, Chen L, Yang J, Meisner G P. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84:2301
- [27] Shi X, Chen L D, Bai S Q *et al.* *J. Appl. Phys.*, 2007, 102:103709
- [28] Zhao X Y, Shi X, Chen L D *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89:092121
- [29] Xiong Z, Chen X, Huang X *et al.* *Acta Mater.*, 2010, 58:3995
- [30] Li H, Tang X, Zhang Q *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2009, 94:102114
- [31] Koshibae W, Tsutsui K, Maekawa S. *Phys. Rev. B*, 2000, 62:6869
- [32] Koshibae W, Maekawa S. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87:236603
- [33] Meng C, Liu C, Fan S. *Adv. Mater.*, 2009, 21:1
- [34] Yao Q, Chen L, Zhang W *et al.* *ACS Nano*, 2010, 4:2445