

ZHONGDIWENRE
DIANCAILIAODE
LILUNYUSHI
YANYANJIU


中低温热电材料的 理论与实验研究

曲秀荣 白丽娜 著

HEUP 哈尔滨工程大学出版社

中低温热电材料的理论与 实验研究

曲秀荣 白丽娜 著

 哈尔滨工程大学出版社

内容提要

作为新型能源转换的中介,半导体热电材料在世界范围内掀起了研究热点。热电材料是一种可实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料,按照其工作温度可以分为低温、中温和高温热电材料三类。本书针对中低温热电材料的理论和实验研究进行概述。

本书可供材料研究,尤其是热电材料研究的科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

中低温热电材料的理论与实验研究/曲秀荣,白丽娜著. —哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2015.6

ISBN 978 - 7 - 5661 - 1044 - 2

I. ①中… II. ①曲…②白… III. ①热电转换 - 功能材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 097917 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号

邮政编码 150001

发行电话 0451 - 82519328

传 真 0451 - 82519699

经 销 新华书店

印 刷 哈尔滨工业大学印刷厂

开 本 787mm × 960mm 1/16

印 张 11.5

字 数 260 千字

版 次 2015 年 6 月第 1 版

印 次 2015 年 6 月第 1 次印刷

定 价 25.00 元

<http://www.hrbeupress.com>

E-mail:heupress@hrbeu.edu.cn

前 言

热电材料是一种能将热能和电能相互转换的功能材料,其研究在最近几十年取得了惊人的进展,动力源于热电理论和实验的有机结合,以及材料广阔的应用背景。在能源危机和环境污染日益严重的今天,资源丰富、环境友好的新型半导体热电材料的研究具有很强的现实意义。热电材料按照其工作温度可以分为低温、中温和高温热电材料三类。本书将针对中低温热电材料的理论和实验研究进行概述。

本书作者多年来从事热电材料和其他功能材料的实验和理论研究,开展了许多相关研究工作,并取得一定的研究成果。本书中对目前相对成熟的几种热电材料的制备技术、热学和电学性能及其影响机制、相关应用及进一步需要解决的问题进行了讨论。全书共分为7章:第1章对热电材料的基础知识进行概述,并对Bi-Te基、掺杂 β -FeSi₂和ZnO三种热电材料的结构、性能和研究进展进行了介绍;第2章对理论方法和实验制备手段进行概述;第3章为 β -FeSi₂和ZnO系热电材料的理论研究结果;第4至6章为 β -FeSi₂和ZnO系热电材料的实验研究结果;第7章为Bi-Te基热电材料的理论和实验研究结果。

随着科学技术研究的不断深入和高新技术的需要,半导体热电材料将会在新型能源转换材料中占有重要的地位,对其研究也将更加深入和更加系统化,愿此书能够成为我国该领域和相关学科的研究人员、工程技术人员参考资料。

本书的绪论、第1章和第3~6章、第2章的2.2~2.5节由曲秀荣编写,第2章的2.1节以及第7章由白丽娜编写,参考文献部分由曲秀荣和白丽娜共同编写。全书由曲秀荣和白丽娜共同统稿、定稿并审阅。

由于作者水平有限,加之时间仓促,书中不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

著 者

2015年4月

目 录

绪论	1
第 1 章 热电材料简介	5
1.1 热电效应基本原理及应用	5
1.2 热电材料的研究进展	13
第 2 章 理论与实验研究方法	37
2.1 密度泛函理论计算方法	37
2.2 试验原材料	59
2.3 试验材料的制备	61
2.4 组织结构分析方法	63
2.5 热电性能测试与评价	64
第 3 章 β -FeSi ₂ 和 ZnO 系热电材料的第一性原理研究	66
3.1 ZnO 系热电材料的第一性原理研究	66
3.2 β -FeSi ₂ 系热电材料的第一性原理研究	78
3.3 本章小结	88
第 4 章 ZnO 系热电材料的组织结构与热电性能	90
4.1 Al 掺杂对 ZnO 系热电材料的组织结构与热电性能的影响	90
4.2 Al/Sn 共掺对 ZnO 系热电材料的组织结构与热电性能的影响	94
4.3 ZnO 系材料电子结构与实验测得性能之间的关系	97
4.4 本章小结	98
第 5 章 β -FeSi ₂ 系热电材料的组织结构与热电性能	99
5.1 两步法获得的 β -FeSi ₂ 粉体的组织结构	99
5.2 β -FeSi ₂ 系热电材料的组织结构	103
5.3 β 相转变的动力学分析	107
5.4 β -FeSi ₂ 系热电材料的热电性能	109
5.5 β -FeSi ₂ 中原位生长 Si 纳米线	112
5.6 本章小结	118

第 6 章 ZnO 包覆的 β -FeSi ₂ 材料的热电性能	120
6.1 ZnO 包覆的 β -FeSi ₂ 粉体的组织结构分析	120
6.2 ZnO 包覆的 β -FeSi ₂ 块体的组织结构分析	123
6.3 ZnO 包覆的 β -FeSi ₂ 样品的抗氧化性研究	125
6.4 ZnO 包覆对 β -FeSi ₂ 材料的热电输运性能影响	126
6.5 本章小结	129
第 7 章 Bi-Te 系热电材料的理论和实验研究	130
7.1 Bi-Te 系热电材料的第一性原理研究	130
7.2 Bi _n Te _m ($n+m=3,5$) 小团簇的结构和稳定性的理论研究	147
7.3 Bi-Te 系三元合金材料的制备	156
7.4 本章小结	161
参考文献	163

绪 论

由于能源与环境问题的日益突出,新型能源材料的研究与探索显得尤为重要。本书主要介绍中低温热电材料的一些理论与实验研究结果。

一、研究背景

随着世界人口的日益增长和经济的快速发展,全球性的能源危机和环境恶化正威胁着人类的生存与长期稳定发展。因此能源与环境问题已成为当今世界发展的两大主题,也是世界各国广泛关注的问题。作为新型能源转换的中介,半导体热电材料在世界范围内又一次掀起了研究热潮^[1,2]。热电材料是一种可实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料^[3,4],能够利用燃料、工业的余热、废热,甚至太阳能、地热能、海洋温差及放射性同位素作为热源进行发电,发电潜力巨大^[5]。另外,用热电材料制成的器件具有无噪音、不产生污染、使用寿命长且易于控制等优点^[6]。热电材料在航天、军事及一些特殊环境中有着广泛应用,可作为小功率电源在医学和生理学方面应用,可制作温差电传感器,用于低温测量和红外探测等^[7]。我国是人口大国,正处于快速稳定发展的上升期,可开发能源日益减少,开发利用太阳能以及废热发电技术,对于我国经济的可持续发展及建设节约型社会具有重要意义,势在必行。

热电材料的分类有很多种方法,按照半导体的类型可以划分为两类:n型热电材料是以电子为多数载流子的半导体材料,其 Seebeck 系数和 Hall 系数均为负数;p型热电材料是以空穴为多数载流子的半导体材料,其 Seebeck 系数和 Hall 系数均为正数。按照热电材料运作的温度也可以将其划分为三类:第一类是低温热电材料,最佳工作温度小于 450 ℃,例如,碲化铋(Bi_2Te_3)及其合金是被广泛使用的低温热电制冷材料;第二类是中温热电材料,最佳工作温度大约为小于 1 000 ℃,例如,碲化铅(PbTe)及其合金;第三类是高温热电材料,最佳工作温度大约为大于 1 000 ℃,例如,硅锆合金。其中后两类材料是被广泛使用的热电产生器材料。本书以中低温热电材料为主要研究对象,介绍了常见的几种低温热电材料的物理性质,及其常用的制备方法。

制约热电器件发展的主要因素是热电材料的热电性能比较低,为提高材料的热电性能,多数研究集中在新材料的探索 and 材料低维化两个方向上。对于中高温区(200 ~ 600 ℃)的热电材料来说, PbTe 热电性能最好,但其具有高温稳定性差、

有污染及成本高的缺点。目前,低维热电材料研究主要集中在薄膜、超晶格和纳米线方面,但纳米材料存在测试难、制器件难、成本高及产业化难等缺点,使其很难广泛应用。因此,以后的研究方向为向块体中掺入纳米材料来提高材料的热电性能。

在热电材料体系中,首先发展起来的是金属基热电材料^[8],其中 β -FeSi₂ 半导体材料具有对环境无污染、原材料便宜、制备简单、稳定性好及具有较大的 Seebeck 系数等优点而备受关注^[9]。 β -FeSi₂ 是一种本征半导体,通过掺杂能显著提高其热电性能,并可制成 n 型或 p 型半导体^[10,11]。但 β -FeSi₂ 系热电材料的热导率较高,导致转换效率较低,因而限制了广泛应用。ZnO 是一种兼有半导体性、热电性和压电性等多功能的材料,在 1 800 °C 下仍具有极好的化学稳定性,并且由于是电子导电,因此在很大的温度范围内具有良好的导电性。在热电性能方面,ZnO 具有高的 Seebeck 系数(多数为 200 μ V/K 左右),但是其较低的电导率严重限制了其应用,如果能提高其电导率,ZnO 热电材料必将得到广泛应用^[12]。Bi₂Te_{3-x}Se_x ($x \leq 3$) 同晶化合物是由 V、VI 族元素构成的化合物半导体,在化学稳定性较好的材料中,Bi₂Te₃ 是分子量最大的二元化合物。Bi₂Te₃, Bi₂Se₃ 作为实际应用广泛的热电材料,在实验和理论方面都有较为全面的研究成果^[13,14]。其中 Bi₂Te₃ 在室温附近 ZT 约为 1,在各种制冷和温控技术中已获得广泛的应用。目前,低温热电材料的研究重点之一在于寻求新型工艺,使它的热电性能和力学性能可以形成较好的统一。近年来科研工作者尝试了许多新的成型工艺,试图提高其热电材料的机械性能和热电性能。综上所述,本书从低成本、高性能、稳定性好及绿色环保角度出发,深入研究 Al 及 Al/Sn 共掺对 ZnO 材料电子结构与热电性能的影响。制备了各种形状的 ZnO 纳米材料,详细阐述其生成机理。从 Co 掺杂、原位生成 Si 纳米线及 ZnO 纳米粒子包覆三方面着手提高 β -FeSi₂ 的热电性能。首次设计并获得了 ZnO 包覆的 β -FeSi₂ 系热电材料,并且由于 ZnO 的引入使得 β -FeSi₂ 基材料的最佳工作温区向高温方向扩展了 100 °C。此外,对于实际应用广泛的 Bi-Te 系热电材料,国内多注重热电材料的制备工作,而对于该热电材料微观性质的理论研究较少,对于 Bi₂Te_{3-x}Se_x ($x \leq 3$) 同晶化合物半导体热电材料的微观结构和物理化学性质等研究更少。研究 Bi-Te 系材料的微观结构,建立微观特性与宏观热电性能的合理模型,为实验上的新结果和新现象提供理论依据,为预言和设计新的功能性材料提供理论信息具有十分重要的意义。本书研究对于热电材料的进一步发展具有较强的学术研究和实际应用价值。

二、研究目的和意义

本书针对无毒、无污染、成本低、稳定性好的热电材料的需求,根据 ZnO 与

β -FeSi₂ 半导体材料都具有对环境无污染、原材料便宜、制备简单、较大的 Seebeck 系数、低电导率等特点,提出对 ZnO 和 β -FeSi₂ 分别进行掺杂改性以提高其热电性能这一思路。通过第一性原理计算,从微观上探索 ZnO 与 β -FeSi₂ 半导体材料掺杂原子的占位情况及能带结构、态密度以及费米能级的变化,预言掺杂引起的热电性能变化,对实验起指导作用。

利用 ZnO 在 1 800 °C 下仍具有极好的化学稳定性,是电子导电在很大的温度范围内具有良好的导电性这一优势,针对 β -FeSi₂ 热导率较高这一缺点,提出用 ZnO 纳米粒子包覆 β -FeSi₂ 中来降低 β -FeSi₂ 系热电材料的热导率的新想法。

通过本书的研究,期望对 β -FeSi₂-ZnO 系热电材料从电子结构变化到微观组织变化再到宏观性能有一个深入的理解,能够丰富热电材料理论及实验研究。并为绿色环保热电转换材料的广泛应用做出贡献。

此外 Bi₂Te₃ 基热电材料具有较大的功率因子以及较低的热导率,是室温附近性能最优异的热电材料之一。目前国内多注重热电材料的制备工作,而对于热电材料的热电性能的理论研究较少,对于 Bi₂Te_{3-x}Se_x ($x \leq 3$) V-VI 族同晶化合物及其固溶体合金半导体热电材料的微观结构和物理化学性质等研究甚少,如何将材料的微观特征与热电性能联系起来,以及如何建立微观特性与宏观热电性能的合理模型,为实验上的新结果和新现象提供理论依据,为预言和设计新的功能特性的材料提供理论信息是亟待解决的难题。与此同时,在微观结构上团簇架起了从原子、分子通向合金、化合物和晶体物质的桥梁。对于掺杂团簇已在催化科学、表面科学、纳米科学等领域得到广泛应用,掺杂团簇的研究已逐渐成为团簇科学的一个重要的前沿研究课题。而对于含重原子 Bi 的混合掺杂团簇的几何结构、稳定性、电子相关效应对团簇的影响以及作用规律的系统的理论研究至今仍为空白。

三、主要研究内容

(1) 通过第一性原理计算,确定 Al 和 Sn 在 ZnO 中的替换位置及合适的掺杂含量,通过能带结构、态密度以及电子密度分布研究 Al 和 Sn 掺杂引起 ZnO 的电子结构变化,进而指导并解释实验现象。

(2) 通过第一性原理计算研究 Co 掺杂 β -FeSi₂ 的能带结构、能态密度及电子密度分布,通过形成焓的比较预测 Co 在 β -FeSi₂ 中的占位位置。

(3) 优化 Bi₂Te₃ 半导体热电材料的几何构型,获得体系的点阵常数和基态能量;模拟计算 Bi₂Te₃ 半导体热电材料的能带结构(能隙、带宽)、态密度(总态密度、分波态密度),研究体系的输运性质和轨道的相互作用;模拟计算 Bi₂Te_{3-x}Se_x ($x \leq 3$) 半导体热电材料的电子特性,及其体系的共价键变化规律。研究二元小团

簇 Bi_nTe_m ($n+m=3,5$) 的稳定结构特征。通过分析,定量研究二元分子体系的基态构型和基态能量,对比分析该二元分子体系中几种不同分子基态结构的稳定性。

(4) 探索 Al 和 Sn 掺杂的 ZnO 系材料的制备工艺,分析其显微结构、相组成与热电性能关系,揭示热电性能随掺杂组元及含量的变化规律。进一步阐述实验结果与理论计算的电子结构的关系。通过控制化学反应条件,制备 ZnO 纳米热电材料,通过 SEM, TEM 及 HRTEM 等表征形貌,深入分析其生成机理。

(5) 以高纯 Fe, Co, Si 粉为原料通过高能球磨和热处理获得 $\beta\text{-FeSi}_2$ 。分析球磨时间对物相及粒子形貌的影响,探讨 $\alpha\text{-Fe}_2\text{Si}_5$, $\beta\text{-FeSi}_2$, $\varepsilon\text{-FeSi}$ 以及单质 Si 的相变温度及相变机理。研究热压温度及压强对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 块体的微观组织结构及热电性能影响。

(6) 将 ZnO 纳米粒子成功包覆在 $\beta\text{-FeSi}_2$ 颗粒上,探索 ZnO 包覆对 $\beta\text{-FeSi}_2$ 系热电材料热电性能影响规律。

(7) 采用机械合金化方法成功制备了 Bi_2Te_3 基三元机械合金化掺 Er 合金粉体材料,颗粒尺寸在 5~50 nm。在此基础上采用热压法制备了 Bi_2Te_3 基三元机械合金化掺 Er 热压块体材料,研究了掺杂浓度和热压温度对材料热电性能的影响。

第 1 章 热电材料简介

本章主要从热电效应基本原理及应用、热电性能参数、热电材料的研究进展几个方面进行阐述。对 ZnO, β -FeSi₂ 及 Bi₂Te₃ 基热电材料进行了重点介绍。

1.1 热电效应基本原理及应用

1.1.1 热电效应的基本原理

所谓热电效应,实际上是由温差引起的电效应和电流引起的可逆热效应的总称,包括塞贝克(Seebeck)效应、帕耳帖(Peltier)效应和汤姆逊(Thomson)效应。

1. 塞贝克效应

1821年,德国科学家塞贝克(T. J. Seebeck)发现了塞贝克效应,在 Sb 和 Cu 两种材料组成的回路中,当两个结点处于不同温度时,回路中便有电流流过。产生这种电流的电动势称为温差电动势^[15]。如两种材料 A 和 B 完全均匀,则回路中热电势 Θ 的大小仅与两接触点的温度 T_1 和 T_2 有关。如图 1-1 所示^[15],当两接触点的温差不大时,热电势与温度成正比,即

$$\alpha_{ab} = \frac{d\Theta_{ab}}{dT} \quad (1-1)$$

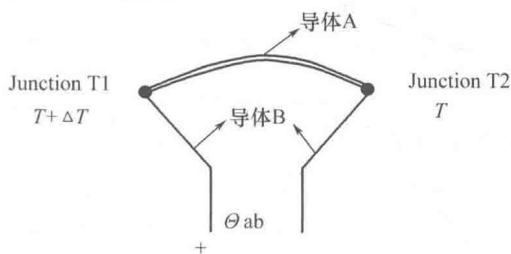


图 1-1 塞贝克效应的热电循环示意图

其中, α 不仅取决于两种材料的特性,而且与温度有关,称为塞贝克系数。此效应

主要应用于热电发电。

塞贝克效应的物理本质可以通过温度梯度作用下导体内载流子分布变化来说明。如图 1-2 所示为 n 型半导体材料的塞贝克效应图^[16]。n 型半导体中载流子主要是电子(即电子传导)。半导体中电子浓度受温度影响很大,可表示为

$$n_e = (N_c N_v)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right) \quad (1-2)$$

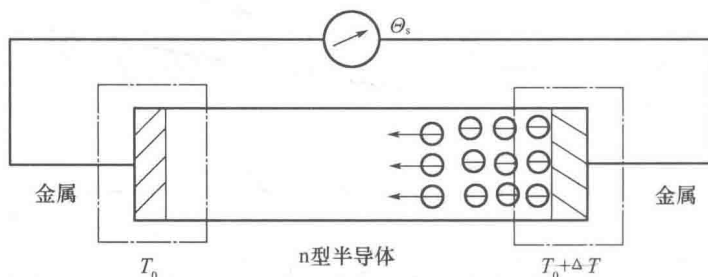


图 1-2 n 型半导体材料的塞贝克效应图

其中, n_e 为电子浓度; N_c 为有效状态密度, $N_c \propto T^{3/2}$; N_v 为价带的有效状态密度, $N_v \propto T^{3/2}$; E_g 为禁带宽度。

由式(1-2)可知半导体中电子浓度随温度增加呈指数规律上升。在半导体两端存在温度梯度,温度高的一端电子动能大,电子便由高温端向低温端扩散,结果导致低温端聚集大量的电子而成为负极,高温端则剩下大量的带正电的空穴而成为正极。由载流子浓度不同而产生电场,在电场作用下载流子会发生漂移运动,当载流子的扩散运动和漂移运动相平衡时,达到稳定状态后的 Θ_s 称为温差电动势。

图 1-3 为半导体的能带图,由于半导体内部有电场,能带是倾斜的^[16]。假定半导体与金属接触处半导体的费米能级与金属费米能级等高,但是半导体内部的费米能级是倾斜的,两端费米能级

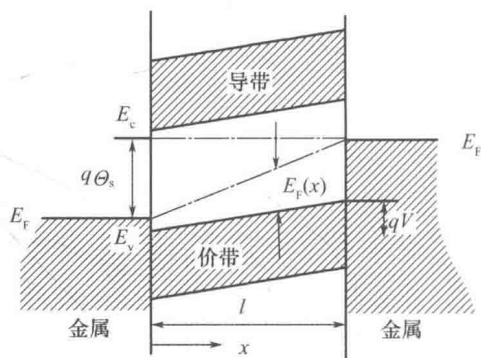


图 1-3 塞贝克效应能带图

之差除以电荷 q 就是温差电动势 Θ_s 。由于费米能级与温度有关,所以费米能级倾斜程度与能带倾斜程度不一致,如图 1-3 所示。 E_F 的倾斜由电场和温度梯度两

个因素造成,即

$$q\Theta_s = qV + \frac{dE_F}{dT}\Delta T \quad (1-3)$$

或者说

$$\Theta_s = V + \frac{1}{q} \frac{dE_F}{dT}\Delta T \quad (1-4)$$

2. 帕耳帖效应

与塞贝克效应相反的是帕耳帖效应。1834年,法国的帕耳帖(C. A. Peltier)观察到当电流通过两个不同导体的结点时,结点附近温度会发生变化,当电流从某一方向流经回路的结点时,结点会变冷;而当电流反向的时候,结点会变热,如图1-4^[15]所示,简单地讲就是通过此效应可直接将电能转换为热能。1838年,帕耳帖现象的本质才由俄国物理学家楞次(Lenz)给予了正确解释。他断言:两个导体的接头是吸热还是放热取决于流过导体的电流的方向。并进一步做了实验证明了上述结论。尽管楞次没有明确指出n型和p型导体之说,但我们现在知道:如果电流从n型材料流向p型材料,这两种材料的载流子都会从结点流出,从而带走热能,所以结点变冷,反之,结点变热。变化的热能与电流(I)和帕耳帖系数(π)的大小有关: $dQ/dt = \pi I$ 。帕耳帖效应源于载流子在构成回路的两种导体中的势能差异。当载流子从一种导体通过结点进入另一种导体时,在结点附近与晶格发生能量交换,以达到新的平衡,进而出现吸热和放热现象。

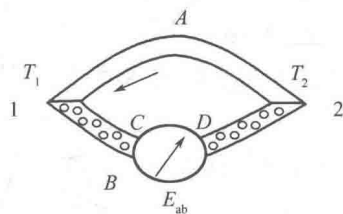


图1-4 帕耳帖效应的热电循环示意图

放热取决于流过导体的电流的方向。并进一步做了实验证明了上述结论。尽管楞次没有明确指出n型和p型导体之说,但我们现在知道:如果电流从n型材料流向p型材料,这两种材料的载流子都会从结点流出,从而带走热能,所以结点变冷,反之,结点变热。变化的热能与电流(I)和帕耳帖系数(π)的大小有关: $dQ/dt = \pi I$ 。帕耳帖效应源于载流子在构成回路的两种导体中的势能差异。当载流子从一种导体通过结点进入另一种导体时,在结点附近与晶格发生能量交换,以达到新的平衡,进而出现吸热和放热现象。

3. 汤姆逊效应

热电现象发现之后,相关研究进展非常缓慢。1850年后,随着热力学的发展,研究者的兴趣集中到了所有形式的能量转换上,这时热电学也开始复苏。1855年,汤姆逊(W. Thomson)利用热力学理论推导出塞贝克系数与Peltier系数之间的关系: $S = \pi/T$ 。汤姆逊应用这个表达式预言了汤姆逊效应,并成功地在实验上观察到了这个效应。当电流通过一个单一导体且该导体中存在温度梯度,就会有可逆的热效应产生,即汤姆逊效应。从目前的研究来看,塞贝克效应与帕耳帖效应研究得比较多,在热电发电和热电制冷方面应用得比较广泛。而汤姆逊效应的研究还很少,没有得到实际的应用。

4. 热电优值及转换效率

1885年,瑞利(Rayleigh)研究了利用热电现象发电的可能性,第一个计算了温差发电的效率,但计算并不正确。直到1909年至1911年间,德国的阿特克希(Alt-enkirch)发现并总结了材料的热电性能与热电材料的热导率、电导率以及塞贝克系数这三个参数有关,提出了一个令人满意的热电制冷和发电理论。他指出较好的热电材料必须具有较大的塞贝克系数,从而保证有较明显的热电效应;同时应有较小的热导率,使热量能保持在接头附近;另外,还要求电阻较小,使产生的焦耳热最小。均质热电材料的性能也由这三个指标决定。对这几个性质的要求可由温差电优值系数来描述,其定义为 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, α, σ, κ 分别为塞贝克系数、电导率和热导率)。通常热电转换效率用无量纲优值 ZT 来表示^[15]。热电材料的热电优值 Z 由电学性能和热学性能两部分组成,其中电学性能部分($\alpha^2 \sigma$)称为热电材料的功率因子。

当把一个 p 型半导体和一个 n 型半导体组合在有温度梯度的闭合回路中,若施加一热源 Q ,由于半导体材料的塞贝克效应便会产生温差热电势,如在回路中接上一外加负载 R ,则在负载 R 上产生功率为 $I^2 R$,如图 1-5 和图 1-6 所示^[18]。负载的功率与单位时间所吸收的热能 Q 之比便是热电发电机的转换效率 η 。热电转换装置的最大转换效率可以表示为^[16]

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{M - 1}{M + T_c/T_h} \quad (1-5)$$

$$M = [1 + Z(T_h + T_c)/2]^{1/2} \quad (1-6)$$

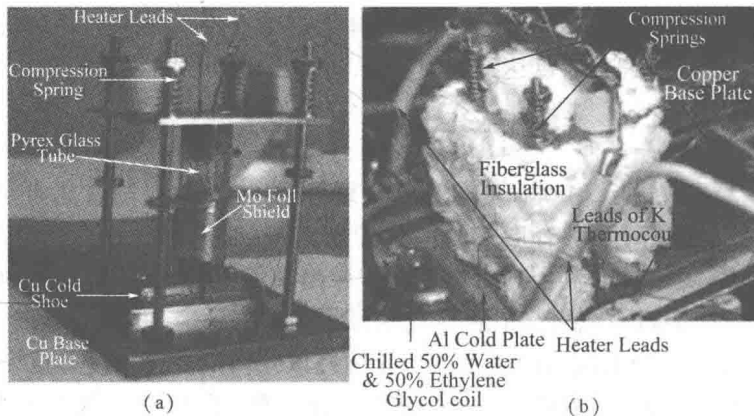


图 1-5 简易热电发电装置图

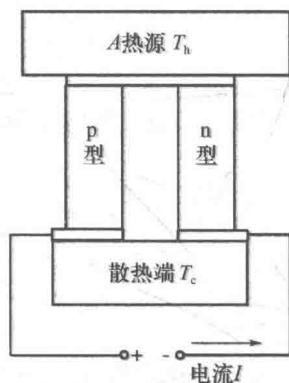


图 1-6 热电发电装置工作原理图

其中, T_h 和 T_c 分别为高温端和低温端温度; Z 为材料的热电性能指数。由式(1-6)和式(1-7)可知, 材料的性能指数越高, 转换效率越大。热电装置多数都是由许多这样的热电单元构成的^[17]。

1.1.2 热电输运性能

1. 塞贝克系数

热电效应是热能和电能之间相互直接转换的效应, 本质上是由固体中晶格声子和载流子的输运及相互作用引起的。塞贝克系数是描述材料电学传输过程中载流子的输运和相互作用的基本参数, 受到载流子浓度及声子的影响。

采用弛豫时间近似, 假设材料处于稳态且仅有电场和温度梯度作用。如果材料是非简并半导体(此时费米能级 E_F 位于禁带 E_g 中, 并且在导带底 $3k_B T$ 以下, k_B 为玻尔兹曼常数), 根据玻尔兹曼方程, 塞贝克系数为

$$\alpha = \mp \frac{k_B}{e} \left[\xi - \left(s + \frac{5}{2} \right) \right] \quad (1-7)$$

其中, $\xi = E_F/k_B T$, 是简约费米能级, 对于多数温差电材料, 其值范围在 $-2.0 \sim 5.0$; s 为散射因子, 对于声学波散射, $s = -\frac{1}{2}$; 对于光学波散射, $s = \frac{1}{2}$; 对于离化杂质散射, $s = \frac{2}{3}$; 对于中性杂质散射, $s = 0$ 。

因此, 材料的塞贝克系数与费米能级、散射因子、状态密度、载流子浓度等物理

量有关^[19,20]。

2. 电导率

材料的电导率 σ 可以表示为 $\sigma = ne\mu$, 其中 n 为载流子浓度; μ 为迁移率。 n , μ 可以表示为^[18]

$$n = \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3} F_{s+\frac{1}{2}}(\xi) \quad (1-8)$$

$$\mu = \frac{4e}{3\pi^{\frac{1}{2}}} \left(s + \frac{3}{2} \right) (k_B T)^s \frac{\tau_0}{m^*} \quad (1-9)$$

其中, m^* 为载流子有效质量; h 为普朗克常数; τ_0 为弛豫时间。

因此, 材料的电导率与散射因子、弛豫时间、有效质量和费米能级等材料的基本物理量有关^[21]。

3. 热导率

热传导是热能在固体内的运输过程, 主要是通过载流子的运动和晶格振动来实现。材料的热导率(κ)一般分为晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_c , 即

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_c \quad (1-10)$$

其中, κ_c 可根据维德曼 - 弗兰兹定律 (Wiedemann Franz law) 求得, 即

$$\kappa_c = L\sigma T \quad (1-11)$$

其中, σ 为电导率; T 为绝对温度; L 为洛伦兹常数。当材料为强简并时, L 是一个与材料无关的普通常数, 其值约为 $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$, 与载流子浓度和散射机制无关。

晶体中的载流子作定向移动时, 不但对电流有贡献, 对热传导也有作用。对于半导体材料, 当载流子浓度较低时, 其对热导率的贡献可忽略; 当载流子浓度很高或处于本征激发时, 则其作用不可忽略。晶格热导率 κ_L 可用下式表示:

$$\kappa_L = (1/3)C_v v_L d_L \quad (1-12)$$

其中, C_v 为体热容; v_L 为声子的平均速率; d_L 为声子的平均自由程。

晶格热导率也就是声子热导率, 晶格振动形成的格波具有量子化特征, 晶格振动可以看成是携带热量的声子从高温端向低温端扩散。声子在实际晶体中运动时, 会受到各种散射, 如声子 - 声子散射、晶界散射、杂质散射及载流子对声子的散射等^[22,23], 这些散射使得晶体热导率大大降低^[24]。因此, 增加缺陷、晶界密度可降低声子的热导率^[25], 故理论上材料纳米化会使热导率降低^[19]。

1.1.3 热电效应的应用

热电材料具有体积小、坚固、无磨损、使用寿命长; 不必使用 CFC (氯氟碳类物

质,如氟利昂)制冷剂,不会污染环境;对温度的控制精度高,可将温度控制到 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之内,易于控制;可回收热源并转变成电能,节约能源;无任何机械传动,无噪声;维护费用低,结构紧凑,便于携带等优点。因此可以利用热电材料来制备实现热能与电能之间相互直接转换的热电器件。实用的热电器件一般由多个热电单元串联而成^[20,26],如图1-7所示。其具有的无需使用传动部件、系统体积小、适用范围广、工作时无噪声、无污染等优点^[27],在能源、制冷、航天、军事等领域有着广泛的应用^[16,28],如图1-8所示。利用热电材料制成的发电装置,可用于边远地区作小功率电源之用。近年来,随着空间探索的兴起,放射性同位素温差发电机(RTC)已在美国许多空间飞行器上应用,其中一部分用于美国国防部的导航、通信卫星及各种飞行器上,如图1-9所示。另外,医用物理学的发展以及在地球难以到达的地方进行资源考察与探索活动,需要开发一种能够自身供能且无需照顾的电源。因此热电材料与器件在发电方面非常有潜力,又由于全球能源紧缺,开发与利用新型热电材料及其发电器件很重要。同时,采用温差发电装置回收机动车尾部排出的余热以及利用炼钢高炉等工业废热,不仅给能源利用与再生带来实际利益,而且也利于环保^[29]。

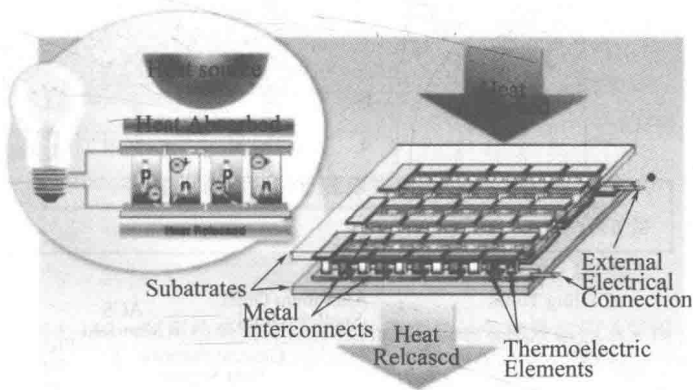


图 1-7 通过热电偶连接的热电发电装置示意图

热电制冷是一种无污染、简单快捷的环保制冷方式,在工农业、医疗、国防等领域得到广泛应用^[30,31]。另外,热电制冷装置还主要用于半导体芯片、红外探测、光电子领域的小功率制冷,以及医学、生物试样冷藏等方面^[32,33]。如图1-10所示为利用热电制冷器件作红外隐身的结构示意图。特别是其局部制冷的特点的应用,在大规模集成电路、光敏感器件、功率元件、高频晶体管、电子仪器等元器件和设备冷却上热电制冷器有其独特的功用,其他制冷方法往往是无法做到的。虽然热电