

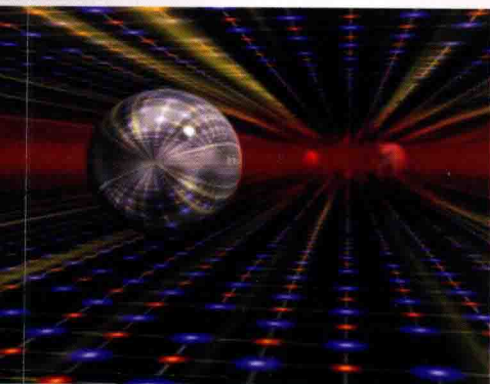


湖北省学术著作出版专项资金资助项目
新材料科学与技术丛书

铋化钴热电材料热-力学 性能分子动力学研究

TIHUAGU REDIAN CAILIAO RE-LIXUE

XIN GNENG DE
FENZI DONGLIXUE YANJIU



杨绪秋 © 著



武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press

湖北省学术著作出版专项资金资助项目
新材料科学与技术丛书

铋化钴热电材料热-力学 性能的分子动力学研究

杨绪秋 著



武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 提 要

本书是在现代计算材料科学迅速发展的背景下,围绕先进环保型热电材料开展的探索性研究的成果体现。

本书首先介绍了热电材料的研究背景和应用前景,然后对典型方钴矿热电材料铈化钴进行了系统的分子动力学模拟研究,建立了铈化钴的原子间作用势,发展了铈化钴的分子动力学模拟及分析方法,并对铈化钴的相关热-力学性能进行了系统研究。这些研究成果为方钴矿类热电材料的应用提供了一定的理论指导。

本书可供微观模拟和材料设计领域工作与研究的人员和学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

铈化钴热电材料热-力学性能的分子动力学研究/杨绪秋著. —武汉:武汉理工大学出版社,2017.9

(新材料科学与技术丛书)

ISBN 978-7-5629-5013-4

I. ①铈… II. ①杨… ②张… III. ①钴-热电转换-热力学-分子动力-研究
IV. ①TK123

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 261633 号

项目负责人:李兰英

责任编辑:李兰英

责任校对:雷红娟

封面设计:匠心文化

出版发行:武汉理工大学出版社

邮 编:430070

网 址:<http://www.wutp.com.cn>

经 销:各地新华书店

印 刷:荆州市鸿盛印务有限公司

开 本:710 mm×1000 mm 1/16

印 张:7.5

字 数:101千字

版 次:2017年9月第1版

印 次:2017年9月第1次印刷

定 价:50.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

本社购书热线电话:027-87785758 87384729 87165708(传真)

· 版权所有 盗版必究 ·

前 言

方钴矿(skutterudites)类热电材料作为一种性能优良的新型中温(250~600℃)热电材料,在国际热电学界引起了广泛关注。研究表明,通过各种微结构调控方法(如纳米化、原子填充等)可以大幅提高方钴矿类热电材料的热电性能,这使得方钴矿类热电材料在热电发电方面具有了广泛的应用前景。然而,由于实际服役环境较为恶劣,研究方钴矿类热电材料的基本热力学和力学性能对方钴矿热电材料及其器件的设计及可靠性评价具有重要意义。

本书以方钴矿类热电材料的典型代表 CoSb_3 为研究对象,发展了 CoSb_3 的分子动力学模拟及分析方法。由于原子间相互作用势是分子动力学分析的基础问题,本书研究并建立了两种能够描述 CoSb_3 化合物原子间相互作用的作用势模型。本书围绕单晶块体 CoSb_3 的热-力学性能开展了一系列的研究工作,获得了理想结构 CoSb_3 在单轴拉伸和压缩时的基本力学性能;获得了含 Sb 缺位和含纳米孔的 CoSb_3 材料的热导率变化规律和基本力学性能;并对理想满填充 CoSb_3 的基本力学性能进行了初步探讨。这些研究成果为方钴矿类热电材料的推广应用奠定了理论基础。

本研究工作得到了张清杰教授和翟鹏程教授的悉心指导,在此向两位教授表示真挚的感谢。本研究工作也得到了 973 计划课题(No. 2013CB632505 和 2007CB607506)、国家自然科学基金(No. 11302156)、中央高校基本科研业务费专项资金(WUT: 2014-Ia-005)的资助。在此,作者表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,对很多理论和技术问题的认识比较浅显,内容难免有疏漏之处,恳请读者给予指正。

杨绪秋

2015 年 5 月 15 日

目 录

1 热电材料研究进展及应用前景	1
1.1 热电效应.....	1
1.2 热电材料的热电性能及研究方向.....	3
1.3 热电材料的应用.....	5
2 分子动力学模拟及实现方法	7
2.1 计算材料学的发展.....	7
2.2 分子动力学的基本思想.....	9
2.3 分子动力学的关键实现技术	11
2.4 铈化钴的分子动力学模型及相关计算细节	15
3 CoSb₃的两体作用势模型及其验证	18
3.1 两体势函数形式	19
3.2 两体势参数确定	20
3.3 两体势适用性验证	31
3.4 本章小结	37
4 CoSb₃的三体作用势模型及其验证	39
4.1 晶体 CoSb ₃ 的成键特征	39
4.2 作用势的确定	41
4.3 作用势准确性评估	44
4.4 本章小结	51

5 理想结构锑化钴的基本力学性能	52
5.1 单轴拉伸模拟	52
5.2 单轴压缩模拟	61
5.3 本章小结	68
6 含锑缺位锑化钴的热-力学性能计算	70
6.1 缺位对单晶块体 CoSb_3 热导率的影响	71
6.2 缺位对单晶块体 CoSb_3 拉伸力学性能的影响	72
6.3 缺位对单晶块体 CoSb_3 压缩力学性能的影响	80
6.4 本章小结	82
7 含纳米孔锑化钴的热-力学性能	84
7.1 孔洞对热导率的影响	85
7.2 孔洞对拉伸力学性能的影响	89
7.3 本章小结	94
8 钡填充锑化钴的基本力学性能	95
8.1 填充型锑化钴模型	95
8.2 单轴拉伸	97
8.3 单轴压缩	99
8.4 本章小结	102
参考文献	103

1

热电材料研究进展及应用前景

随着全球工业化步伐的加快,世界性的能源危机和环境恶化已成为 21 世纪主要的社会问题。解决能源危机的关键是能源材料的突破。热电材料是近几十年来提出并得到重点关注的一种新型能源材料。采用热电材料能直接将热能转化为电能^[1-3],而且热电材料具有质量轻、体积小、性能可靠、不产生任何尾气、无噪声等优点,这对于缓解和解决日益严重的能源危机和环境问题具有深远的意义^[4-6]。基于一大批学者的相关研究成果,Bi₂Te₃体系热电材料^[7-9]已经成功地被商业化应用,目前其发电效率仍在持续提高。同时,研究者们又相继发现了许多新的块体热电材料^[10],包括具有纳米结构的方钴矿热电材料^[11-16],也提出了各种改善热电材料性能的新思路^[17-18],这使得我们对热电材料的广泛应用充满了期待。

1.1 热电效应

1821 年,德国科学家 Seebeck 在考察 Bi-Cu 和 Bi-Te 回路的电磁效应时,发现由不同的金属导体组成的闭合回路中,如果两个接触点温度不同,回路中便有电流。这是热电材料的第一种现象,称为 Seebeck 效应。1833 年,法国物理学家 Peltier 发现,当电流通过两个不同导体的接触点时,在接触点附近有温度变化。当电流从某一方方向流经回路的接触点时,接触点会变冷;而当电流反向时,接触点会变热。这是热电材料的第二种现象,称为 Peltier 效应。Seebeck 效应和 Peltier 效应虽然表现在接头界面处,但其过程贯穿

于整个导体内,因此它们都是体效应,而不是表面或界面效应^[19]。1850年,英国的 Thomson 发现并建立了 Seebeck 效应和 Peltier 效应之间的关系,并预言了第三种热电现象——Thomson 效应,即当电流通过有温度梯度的半导体时,导体中除了产生和电阻有关的焦耳热以外,还要吸收或放出热量。

基于 Seebeck 效应和 Peltier 效应,可以利用热电材料制造出实现热能和电能之间直接相互转化的温差电器件。当器件按 Seebeck 效应方式工作时,它相当于一个发电机。当器件按 Peltier 效应方式工作时,它就相当于一个制冷器。其工作原理如图 1-1 所示^[20],p 型和 n 型两种不同类型的热电材料被导电性较好的导流片串联起来,组成的串联回路被称为热电偶对。在图 1-1(a)中,当装置的两端存在温差 ΔT 时,电子和空穴向下部移动,形成温差发电。在图 1-1(b)中,当在回路中通入电流时,电子和空穴向下部移动并从接头处带走热量,从而使接头处冷却。实际应用中,为了获得需要的发电或制冷量,一般将多个热电单元串联或并联。

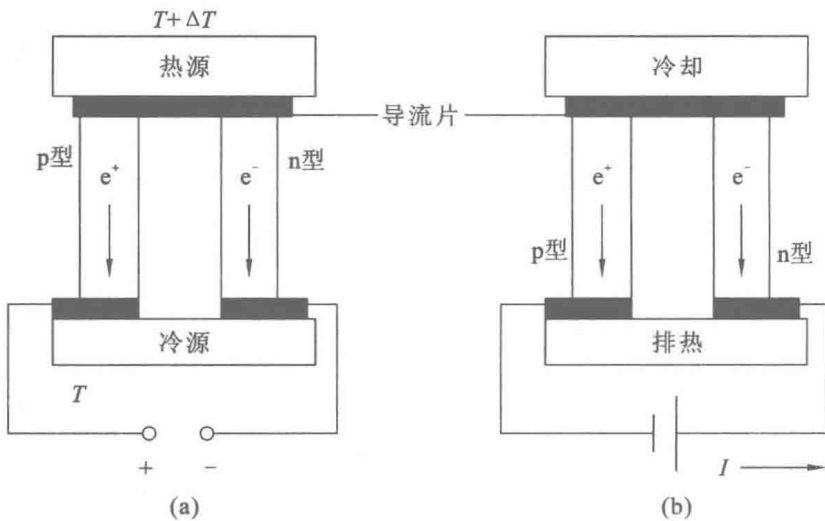


图 1-1 温差电器件工作原理

(a) 热电发电; (b) 热电制冷

1.2 热电材料的热电性能及研究方向

热电材料是一类通过固体内部载流子运动实现热能和电能之间直接相互转化的功能材料,也被称为温差电材料。在注重环保和资源循环利用的今天,热电材料作为绿色能源转换材料,显得格外引人注目。为了实现热能和电能的转化,热电材料必须具有好的热电性能才能有较高的热电转换效率。

Z 为衡量材料热电性能的一个参数,其计算公式如下:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} \quad (1-1)$$

其中, α 为 Seebeck 系数; σ 为电导率; κ 为热导率,它由晶格热导率和电子热导率两部分组成。通常将式中的电学性能部分 $\alpha^2 \sigma$ 称为热电材料的“功率因子”。 Z 的单位为 K^{-1} ,它与绝对温度的乘积 ZT 是一个无量纲的数值。

通常将 ZT 视为一个整体,并将其定义为热电材料的无量纲热电优值,用来表征热电材料热电性能的优劣。 ZT 值越大,表明材料的热电性能越好。图 1-2 所示为目前经研究表明热电性能较好的几种典型的块体热电材料。通常,热电材料的 ZT 值随着温度的改变而有比较明显的变化,即每种材料都存在一个最佳热电性能的工作温度区间。工作温度区间在室温以下的 $\text{BiSb}^{[21]}$ 、在室温附近的 $\text{Bi}_2\text{Te}_3^{[22-24]}$,通常适用于热电制冷;工作温度区间在 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 的热电材料,如 $\text{PbTe}^{[25]}$,可用于废热发电;而在 1000°C 左右高温区的热电材料,如 SiGe 合金^[26-28],则适用于热能发电。在实际使用热电材料发电的过程中,冷热端温差可达数百度甚至上千度,如果仅使用一种热电材料会导致热电转换效率过低。因此,在工作温度范围较大的情况下,沿温度梯度方向选用具有不同最佳工作温度范围的热电材料,使之联结成多段热电装置,形成梯度结构,可使每段材

料工作在最佳温度范围内,有效提高热电转换效率。Caillat 等^[29]研制了由 Bi_2Te_3 和 skutterudite(方钴矿)材料组成的高效分段热电对,经理论计算,当发电机工作的冷热端温度分别为 300K 和 975K 时,最大转换效率可达到 15%。

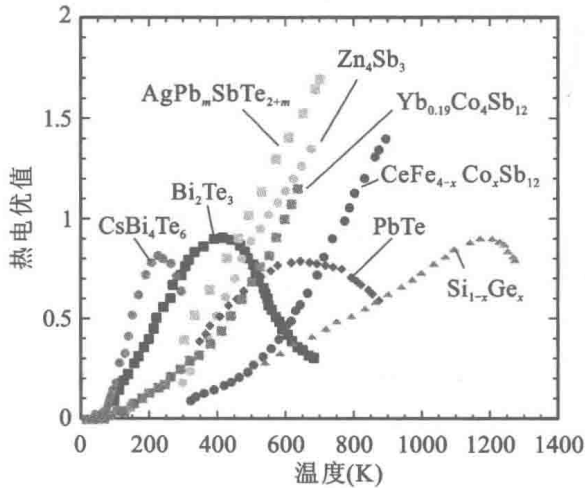


图 1-2 几种典型块体热电材料的性能优值^[30]

迄今为止,从热力学基本定律出发进行的理论研究尚未发现热电优值的上限^[31]。如果可以将热电优值 ZT 提高到 3 左右,热电发电和制冷方式就可以完全和传统的发电和制冷方式相抗衡^[10]。在 20 世纪 90 年代以前,热电材料的研究一直没有突破“ $ZT=1$ ”的门槛。用于制作热电器件的块状半导体热电材料,由于其 Seebeck 系数、电导率、热导率是相互关联的,提高其中的某个系数必定影响到另外两个, ZT 值很难有大的提高。近年来,随着全世界范围内对热电研究的重视,与热电材料的热电性能有关的研究有了较大进展。一方面,一些具有特殊结构、性能优越的新型块体材料被相继发现,比如方钴矿(skutterudites)、笼式化合物(clathrates)^[32-34]、Half-Heusler 合金^[35-37]、 Zn_4Sb_3 ^[38-39]等。另一方面,一些机构致力于研究量子阱、量子线、量子点超晶格以及薄膜超晶格等低维材料,先后报

道了 ZT 值大于 2 的实验结果^[40-41]。这是因为当材料的尺寸减小到纳米尺度时,电子的状态密度发生了很大变化,从而优化某一个参数就可以提高材料的热电性能。这样,在热电材料的研究上逐步形成了两大研究方向,即开发新型块体热电材料和研究低维热电材料。另外,与对载流子的散射相比,纳米材料导致的高密度晶界对声子具有更强的选择性散射,可以大大降低材料的热导率。这是因为在固溶体中,点缺陷能对高频声子起到很大程度的散射作用,这样热量主要是由低频声子传递,而低频声子具有比较长的自由程,晶界对它的散射更为显著。

热电学界在低维材料、纳米材料的研究上已经取得了一系列的可喜成绩,热电材料的性能有了突破性的提高。但是低维或纳米材料成本高、制备技术复杂,而且不适用于大器件。因此,近年来对块体材料的研究和对低维材料的研究被有机结合起来,出现了微纳复合材料这一热电研究的新方向^[42],即在块体材料中引入纳米组元。并且,近年来有大量关于微纳复合材料或块体纳米材料的研究报道^[43-44]。2004年,Hsu等^[45]在 *Science* 上报道了具有高热电性能的块体材料 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$,在 800K 时 ZT 值达到 2.2。该材料含有纳米组元,被认为是具有高热电性能的主要原因。Chen等^[46]研究了 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Yb}_2\text{O}_3$ 微纳复合材料的热电性能。他们用原位合成法制备了含有分布良好的 Yb_2O_3 颗粒的 Yb 填充的 CoSb_3 材料,其中一些较大的微米级别的 Yb_2O_3 颗粒分布在基体的晶界上,另外一些较小的纳米组元分散在 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 晶体内部。最大的热电优值出现在 850K 时,为 1.3。

1.3 热电材料的应用

采用热电材料单元集成热电器件进行能量转换,对于缓解和解决日益严重的能源危机和环境问题具有深远的意义,因为它能直接进行热能和电能的转化,而且具有不产生任何尾气、机械振动、噪声

等优点。

热电发电机主要应用于三个领域:第一,航天、军事、无人区等特殊领域使用的发电装置,放射性同位素热电发电机(RTG)已经在军用侦察卫星、通信卫星、深海无线供电中获得了成功应用^[47-48];第二,在电网无法覆盖的偏远地区,使用太阳能集热进行发电^[49-50];第三,利用低品位热源和废热发电,美、日、欧等发达国家和地区都将发展热电技术列入了中长期能源开发计划,以利用工业余热、垃圾焚烧热、太阳能等进行温差发电^[51-53]。一些大型汽车企业,如 Amerigon、BMW、Marlow、Visteon 组成的热电研究团队,以及 GM、RTI 研究所、美国国家橡树岭研究所 ORNL 组成的热电研究团队,都研发了安装有热电发电机或制冷器的清洁型汽车^[54]。在能源日益短缺的今天,利用热电效应将废热、地热、汽车尾气等用来发电不但可以变废为宝,而且可以有效地缓解能源短缺的问题。开发利用低品位能源的温差发电技术,对于我国发展循环经济、建设节约型社会具有重大的意义。

热电制冷具有机械式压缩制冷机难以媲美的优点,作为一种全新的无泄漏、无污染、简单快捷的环保制冷方式,它在民用方面比热电发电更为普及,在工农业、医疗、国防等领域已被使用。热电制冷器其中一项重要的应用是作为电子元器件(如红外探测器、计算机芯片、激光器)的冷源^[55-57]。热电制冷装置在高温超导领域也有着巨大的应用潜力^[58-59]。传统的氟利昂制冷剂由于其破坏臭氧层带来了严重的环境问题,国际上已经普遍限制其使用。若能进一步提高热电制冷器的转换效率,热电材料将可替代氟利昂压缩机制冷技术而被普遍使用,这对于世界的环保和可持续发展是非常有益的^[60]。

目前,热电装置的转换效率还较低,离大规模的实用目标尚有差距。从理论上讲,热电装置能像所有现代机械能量转换装置一样有效。相信在不远的将来,热电器件最终会得到规模化应用,并带动相关产业的发展,形成一个具有广阔发展空间的绿色能源高技术产业,产生巨大的社会效益和经济效益。

2

分子动力学模拟及实现方法

到目前为止,尚没有成熟的理论模型来描述纳米尺度下材料的各种行为。实验是在纳米尺度下进行研究的重要手段。扫描隧道显微镜(STM)、原子力显微镜(AFM)的相继问世为纳米尺度下的实验研究提供了有力的工具。高分辨率电子显微镜(HREM)等近来发展起来的实验手段使直接观察纳米尺度下原子的运动过程成为可能。但是,通常情况下,利用超微细物质操作的表面,其原子水平的控制仍然非常困难。计算机模拟作为独立于理论分析和实验研究的第三种手段,是进行纳米尺度研究的另一个有力工具,是沟通理论与实验的桥梁,可实现在实验上很难或根本无法完成的研究。

2.1 计算材料学的发展

计算材料学的产生直接源于“材料设计”的想法,即以计算机为手段,通过物理模型与理论计算对材料的固有性质、结构、使用性能等进行综合研究,从而自主地对材料进行组分、结构和功能的优化与控制,“订做”具有特定性能的新材料。近年来,现代科学(量子力学、统计物理、固体物理、计算科学、图形学等)理论的飞速发展,以及计算机能力的空前提高为材料计算与设计提供了理论基础和有力手段,它们使材料科学从半经验地定性描述逐渐进入定量预测控制阶段,并逐渐形成了一门新兴的、独立的跨学科分支——计算材

科学。计算材料学是综合材料科学、物理学、计算机科学、数学、化学与化工及机械工程等学科而发展起来的,并已逐渐形成了自己独立、完整的理论体系,目前已有许多这方面的专著出版。现在,理论分析、实验研究、数值模拟已成为三种并行的研究手段。

人们已经通过大量的科学研究和工程实践充分认识到:物质结构的尺度和层次是有决定性意义的。在不同的尺度下,有决定性的问题、现象和机理都有很大差异,因此需要我们用不同的思路和方法去解决这些问题。值得注意的是,空间尺度和时间尺度密切相关,一般来讲,空间尺度越大,则描述事件的时间尺度也应越长。在材料科学与工程领域,对于材料结构层次的划分尚不统一,例如,有的按研究对象的空间尺度划分为三个层次:工程设计层次(对应于宏观材料)、连续模型尺度(毫米量级)和微观设计层次(纳米量级);有的按空间和时间尺度划分为四个层次:宏观(空间尺度在0.1mm至数万公里,时间尺度在0.01s至100年)、介观(介于“宏观”与“微观”之间)、微观(微米量级)、纳观(纳米至微米量级)。尽管如此,人们已经普遍认识到某些尺度(如纳米量级)对微结构和性能的重大影响,而且不同的尺度和层次上发生的现象、提出的问题和任务、需要给出的解决方法都各不相同,因此需要辨识尺度,分清层次,逐一解决^[61]。

计算机模拟作为科学研究的重要手段,已被应用于多方面的学术研究,显示出了极大的优越性,主要体现在以下几点^[62]:

- (1) 将计算机模拟计算得到的结果与实验结果或理论计算得到的结果进行比较,探讨问题的本质;
- (2) 将实验中无法识别其因果关系的量分离为单个因素加以研究,寻找其规律性;
- (3) 分析和解释实验或理论结果中不太清楚的现象的机理或成因;

(4) 预测实验中难以实现的极限条件或理想条件下的物性;

(5) 综合所建模型得到的结果,分析并提出新的概念或新的理论体系。

在纳米量级尺度,即分子和原子层面对材料的性质进行计算机模拟,其研究方法有分子动力学方法(molecular dynamics, MD)^[63]和蒙特卡洛方法^[64],蒙特卡洛方法又分直接蒙特卡洛方法和间接蒙特卡洛方法。

直接蒙特卡洛方法也被称为随机抽样技术或统计实验方法,是按照实际问题所遵循的概率统计规律,用计算机进行直接抽样试验,然后计算其统计参数。也可以人为地构造出一个合适的概率模型,依照该模型进行大量统计实验,使它的某些统计参量正好是待求问题的解,即间接蒙特卡洛方法。

蒙特卡洛方法被用于计算机模拟比分子动力学方法要早,特别是在统计系综、粒子输运、核裂变的链式反应等问题中,蒙特卡洛方法获得了广泛应用。而分子动力学作为一种确定性模拟方法,可以提供材料变形过程中原子运动的细节,深入揭示复杂的机理,从本质上发现新的现象,而且可定量地再现真实固体中所发生的动态过程。现在,分子动力学方法已成为物理学家和材料学家研究凝聚态物质的一个强有力的方法。

2.2 分子动力学的基本思想

分子动力学模拟是一种用来计算一个经典多粒子体系的平衡和传递性质的方法,模拟的根本问题是要确定一群有相互作用的粒子在时空中的演化规律。要实现这一目标,首先要建立数学模型,即把关于微观粒子或粒子团的结构、粒子间力的知识与牛顿力学结合起来,指定粒子运动应遵循的自然规律和粒子间相互作用的形

式,再计算粒子集合的相轨道,从而确定系统的静态和动态性质。

一个多粒子体系组成一个统计力学体系,模拟计算需要确定体系在相空间中随时间推进的各个时刻的位形。分子动力学模拟假设这些粒子的行为仍然遵循经典的牛顿力学规律,这对于许多材料来说都是一个很好的近似。首先,根据一定的力边界条件、温度条件建立起粒子系统的牛顿运动方程或修正的牛顿运动方程。其次,根据原子间的势能计算原子受到的作用力,求出每一时刻原子的位置和速度,进而得到粒子系统在相空间中随时间演化的轨迹。最后,对计算结果进行长时间的统计平均,得到需要的宏观物理量。本质上可将分子动力学看成是对广义牛顿运动方程的数值积分,这是一种确定性方法,不存在随机过程,是实现玻尔兹曼统计力学的途径。

力场是分子动力学的灵魂,是决定计算结果成败的最关键因素。通常,用一定的数学公式表达不同类型原子间存在的相互作用。由于数学公式是“唯象”的,牺牲了本身的物理意义,所以不论采用什么样的数学公式计算都是对能量的近似。力场越精确越复杂,其包含的能量项也就越多,能量的表达形式也就越复杂,计算量也就越大。

目前已经有许多开源软件,例如 LAMMPS、XMD、GROMARCS 等,都是免费使用的,基于开源协议任何人都可以对源代码进行修改以方便科学研究。其中,LAMMPS^[65]由美国 Sandia 国家实验室开发,遵守 GPL 开源协议,即开放源代码而且可以免费使用。从 2001 年开始,LAMMPS 一直在不断更新和完善强化,它可以计算包括液、气、固各个形态,以及各种系综、上千万原子系统的并行模拟计算。本书后面的计算都是采用 LAMMPS 完成的。

2.3 分子动力学的关键实现技术

2.3.1 周期性边界条件

符合热力学极限的宏观系统由几千万亿亿个分子或原子组成,实际计算中,分子动力学方法要受到有限观测时间和有限系统尺寸的限制。就目前计算机的速度,原子数目一般被限制在 10^8 数量级,对原子数目的限制,出现的麻烦是小样本系统的表面效应会掩盖其体效应,小样本系统的模拟不能完全反映真实系统的性质和行为。解决的办法是对所选定的模拟单元施加周期性边界条件。

如图 2-1 所示,中间标有阴影的单元是我们选定的体积为 V 的立方体,它内含 N 个粒子的模拟单元。所谓周期性边界条件,就是想象在它的周围存在着无穷多个与模拟单元完全相同的单元,它们像晶体元胞一样充满整个空间。每个单元内部有数量相等、分布也相同的粒子,且相应的粒子具有相同的速度。一个粒子如果从单元的一面离开,就必须有另一个粒子从相对的另一面以相同的速度进入该单元,从而维持各单元内粒子数不变。尽管我们面对的是一个无限系统,但由于每个小单元的情况完全相同,只需存储和处理一个小单元的数据。因此,周期性边界条件的引入,使模拟计算摆脱了巨大分子数的困境,并成功地消除了为减少粒子数而带来的有限尺寸效应。

这种方法并不严格,还需要根据情况检验改变基本单元尺寸所得结果是否改变,直到所得结果不随基本单元尺寸变化而变化。

2.3.2 运动方程的有限差分法

分子动力学方法要在计算机上求运动方程的数值解,为此,需