

新热电材料概论

赵昆渝 葛振华 李智东 著



科学出版社

新热电材料概论

赵昆渝 葛振华 李智东 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

热电材料是一种能够实现热能和电能直接相互转化的材料。在废热回收和半导体制冷方面有着广泛的应用前景。并且热电材料的广泛使用,有利于提高我国能源利用率,可解决突出的能源枯竭和环境污染与社会不断发展的矛盾。

本书着眼于新型热电体系,从热电材料的基本理论、制备方法和性能优化等方面进行了深入论述,提出现有热电材料体系存在的问题和未来的发展方向。

本书有助于相关领域的研究人员或高年级研究生快速了解基本热电理论和掌握相关新热电材料体系的研究进展。

图书在版编目(CIP)数据

新热电材料概论 / 赵昆渝, 葛振华, 李智东著. —北京: 科学出版社, 2016.11

ISBN 978-7-03-050626-9

I. ①新… II. ①赵… ②葛… ③李… III. ①热电转换—功能材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 272725 号

责任编辑: 张 析 / 责任校对: 张小霞
责任印制: 张 伟 / 封面设计: 东方人华

版权所有, 违者必究。未经本社许可, 数字图书馆不得使用

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚诚则铭印刷科技有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 11 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2016 年 11 月第一次印刷 印张: 16 1/4

字数: 316 000

定价: 78.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

热电材料是一种能够实现热能和电能直接相互转化的材料。在废热回收和半导体制冷方面有着广泛的应用前景。并且热电材料的广泛使用，有利于提高我国能源利用率，可解决突出的能源枯竭和环境污染与社会不断发展的矛盾。

目前，主流的热电材料依然是以碲化铋和碲化铅为代表的二元金属碲化物，这两种材料也是目前已经商业化使用的热电材料，但是碲元素在地球中储量很低，而且价格昂贵，限制了其大规模的应用，因此许多研究者将目光投向新型的热电材料，如硫化物、硒化物、氧化物等。

本书以新型热电材料为研究对象，全面介绍如硫化铜、硒化铜、硒化锡、硒化铟以及一些氧化物材料的基本晶体结构，物理化学性能及其样品的合成制备方法，以及热电性能优化手段等，为进一步寻找性能优良的新热电体系提供借鉴。

寻找新的热电体系和优化现有体系的热电性能的道路是曲折的，但热电材料的应用前景是光明的。

著 者

2016年8月于春城

目 录

1 热电材料	1
1.1 背景	1
1.2 热电效应	2
1.2.1 赛贝克效应	2
1.2.2 珀尔帖效应	3
1.2.3 汤姆孙效应	4
1.3 热电器件的应用	5
1.4 热电发电机	6
1.5 热电转换效率及热电优值	6
1.6 热电材料的优化和性能增强	7
1.7 热电材料研究进展	9
1.8 典型的热电材料	10
1.8.1 块体热电材料	10
1.8.2 Cu_{2-x}X ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}$) 基热电材料	15
参考文献	16
2 “声子液体”热电材料	20
2.1 铜硒相图和结构表征	23
2.1.1 热电传输特性	23
2.1.2 电镜分析	24
2.1.3 比热容	25
2.2 块体 Cu_{2-x}S 热电材料的结构、热电性能和机械性能	26
2.2.1 样品合成和烧结后块体样品的相结构	26
2.2.2 样品的电传输性能	27
2.2.3 样品的热传输性能	28
2.2.4 样品的热电性能稳定性	30
2.2.5 样品的机械性能	31
2.2.6 第一性原理计算电子能态密度：能带结构	31
2.3 熔淬结晶 Cu_{2-x}Se 结构和热电性能	33
2.3.1 样品的结构	33
2.3.2 样品的合成和烧结后块体的相结构	35
2.3.3 形貌	37

2.3.4	热电性能	39
2.4	$\text{Cu}_{1.98}\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ 结构性质和热电性能	41
2.4.1	样品合成	41
2.4.2	第一性原理计算	41
2.4.3	结构性质	46
2.4.4	热电性能	48
2.4.5	$\text{Cu}_{1.98}\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$ 块体的热电兼容性因子	52
2.5	$\text{Cu}_{1.8+x}\text{Se}$ 化合物的热电性能优化	53
2.5.1	$\text{Cu}_{1.8+x}\text{Se}$ 化合物样品制备	53
2.5.2	$\text{Cu}_{1.8+x}\text{Se}$ 样品的微观形貌	56
2.5.3	$\text{Cu}_{1.8+x}\text{Se}$ 样品的热电性能	57
2.6	Te 掺杂和 I 掺杂 Cu_{4-x}Se 块体的结构、热电性能和机械性能	60
2.6.1	Te 掺杂和 I 掺杂 Cu_{4-x}Se 样品制备	60
2.6.2	第一性原理计算	60
2.6.3	Te 掺杂和 I 掺杂 Cu_{2-x}Se 样品的结构性质	63
2.6.4	Te 掺杂和 I 掺杂 Cu_{2-x}Se 样品的热电性能	66
2.6.5	Te 掺杂和 I 掺杂 Cu_{2-x}Se 样品的硬度	70
2.7	$\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 样品的热电性能研究	71
2.7.1	In 和 Cd 掺杂 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 样品的热电性能	71
2.7.2	MA 法制备的 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 粉体和 SPS 烧结后块体的相结构	72
2.7.3	HS+SPS 制备 CuS	76
2.7.4	Na 掺杂 Cu_9S_5 基热电材料及其热电性能的研究	77
2.7.5	不同 SiO_2 尺寸弥散 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ 基热电材料	79
2.8	“声子液体”热电材料展望	81
	参考文献	82
3	硒化锡基热电材料	87
3.1	硒化锡简介	87
3.1.1	硒化锡的晶体结构	87
3.1.2	硒化锡原料储量、价格与安全性	89
3.1.3	硒化锡的热电性能	89
3.2	硒化锡热电材料的制备方法	95
3.2.1	单晶硒化锡热电材料的制备方法	95
3.2.2	多晶硒化锡热电材料的制备方法	103
3.2.3	热电性质测试	123
3.3	硒化锡热电材料的研究进展	123
	参考文献	141

4 含钢热电化合物材料	146
4.1 纳米复合含钢热电材料	147
4.1.1 钢硒化合物热电性能的探究	147
4.1.2 InSe 的纳米管结构、电子结构和热电特性	148
4.1.3 In_2Se_3	150
4.1.4 In_3Se_4	152
4.1.5 In_4Se_3	152
4.1.6 In_6Se_7	153
4.2 钢硒化合物合成及制备方法	154
4.2.1 散装材料 In_3Se_4 和 In_2Se_3 的合成	154
4.2.2 溶剂热-煅烧法制备 InSe 纳米晶	157
4.2.3 In_4Se_3 系热电材料的合成	159
4.2.4 薄膜材料的制备	159
4.3 其他含钢化合物热电材料	161
4.3.1 超小单晶铋化钢纳米线	161
4.3.2 掺杂化合物热电材料	165
4.4 三元含钢热电材料及其制备	171
4.4.1 CuInSe_2 的晶体结构与材料特性	171
4.4.2 花状 CuInSe_2 微晶的制备	172
4.4.3 CuInSe_2 薄膜的制备与性能研究	175
4.4.4 宽带隙 n 型半导体 CuIn_5Se_8 的热电性能研究	180
4.5 含钢超晶格热电材料	183
4.5.1 $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ 的电学传输性能	183
4.5.2 $\text{Zn}_x\text{In}_y\text{O}_{x+1.5y}$ 体系的高温热电性能	186
参考文献	189
5 氧化物热电材料	194
5.1 NaCo_2O_4 热电材料	195
5.1.1 NaCo_2O_4 材料的晶体结构	195
5.1.2 NaCo_2O_4 材料制备方法的研究	196
5.1.3 NaCo_2O_4 材料的热电性能	197
5.1.4 Ag 掺杂对 NaCo_2O_4 材料热电性能的影响	201
5.1.5 Ca 掺杂 NaCo_2O_4 材料的热电性能研究	204
5.1.6 Ni 掺杂 NaCo_2O_4 材料的热电性能研究	207
5.2 Ca-Co-O 系热电材料	211
5.2.1 $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 的制备方法	211

5.2.2	$\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 的结构及特征	213
5.2.3	$\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ 的热电性能表征	218
5.2.4	掺杂 Sm^{3+} 的 Ca-Co-O 系热电材料的制备与性能研究	220
5.3	$\text{In}_{24}\text{M}_8\text{O}_{48}$ ($\text{M} = \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$) 电子结构及低温热电性质	224
5.3.1	晶体结构和计算	225
5.3.2	低温热电性质	226
5.4	ZnO 基氧化物热电材料	231
5.4.1	ZnO- In_2O_3 超晶格结构的晶界电阻	235
5.4.2	Ga 掺杂 In_2O_3 -ZnO 超晶格结构	238
	参考文献	243

1 热电材料

1.1 背景

随着不可再生能源的快速消耗及其产生的污染物给环境带来的严重影响,开发新型清洁能源技术迫在眉睫。除风能、潮汐能和太阳能等清洁能源外^[1],自然界和人类活动中还蕴藏能量巨大的耗散废余热未被开发利用。热电材料与器件可以将这些余废热转换成有用的电能,具有无运动部件、安全可靠、不排放燃烧污染物、应用温度范围宽等显著特点,可作为一种新型清洁能源技术获得广泛的应用^[1-3]。

热电相关的物理现象被发现近两个世纪,但目前仍未实现大规模商业化应用,主要原因在于热电材料的性能优值(ZT)较小导致能量转换效率低。此外,目前已开发的典型热电材料几乎均含价格昂贵或毒性的重元素(如Pb、Te、Bi、Ge、Co、Sb等)^[4],很难满足规模化工业应用的要求。元素硫的蕴藏量丰富并且对环境与人体无毒性,因此硫基热电材料近年来特别受到工业界和热电研究者的关注。然而,由于硫元素较轻,其化学键一般较强,并以离子键为主,因而硫基材料一般热导率大,载流子迁移率小,导致其热电性能较差。目前已报道的硫基热电材料基体的热电优值ZT小于0.5,经掺杂改性等优化后最佳ZT值约0.8^[5-8]。

块体热电材料可分为几种类型,如PBQ(Q=Te, Se, S)基材料、SnTe基材料、 $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ 合金、 Bi_2X_3 (X=Te, Se)基材料、 Mg_2X (X=Si, Sn)基材料、 Sb_2Te_3 材料、 BiCuOCh (Ch=S, Se, Te)基材料、Zintl相、方钴矿、笼状物、半金属和声子液体材料^[9-13]。 Cu_{4-x}Se 和 Cu_{4-x}S 是最近新发现的有前途的声子液体结构的热电材料。

高密度多晶热电材料块体合成普遍运用放电等离子体烧结(SPS)、热压组合烧结和热压系统。它们是非常昂贵的,并且有些烧结工艺时间较长(通常长达数天),使得热电材料不太适合于实际应用。因此,找到一种更理想的具有低成本和节省时间的制备方法是热电材料发展的必要阶段。

在实际应用中,热电材料可能会维持一些很强的机械和热应力所造成的压力,需要找出良好的热电材料和热源之间的联系,以及热电材料内的温度梯度。因此,良好的机械性能在热电材料的实际应用中相当必要。然而,目前较高性能的热电材料对机械性能的关注匮乏。因此,增强热电材料的机械性能是很有必要的^[14]。

应当指出, 计算出的电子能带结构和态密度 (DOS) 是可以提供电子传输性质的相关信息。此外, 热电性能基本受载流子浓度和载流子迁移影响。因此, 在改善热电性能的基础上, 掺杂的方法已被认为是最有效的方法之一, 通过减少晶格振动的平均自由程, 调整导电性改变电荷载流子密度。所以, 要寻找到合适的掺杂材料, 通过电子结构的一些理论计算获得理论支持是相当必要的^[14]。

1.2 热电效应

1821 年, 德国科学家赛贝克 (Seebeck) 首先报道了热电材料的第一个现象——赛贝克效应。赛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, 此闭合回路组成温差电偶。1834 年, 法国科学家珀尔帖 (Peltier) 发现了热电材料的第二个现象珀尔帖效应。珀尔帖效应与赛贝克效应相反, 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, 赛贝克效应和珀尔帖效应都是体效应, 而不是表面或界面效应。1850 年, 汤姆孙 (Thomson) 发现并建立了赛贝克效应和珀尔帖效应之间的关系, 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, 导体中除产生与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^[15]。

1.2.1 赛贝克效应

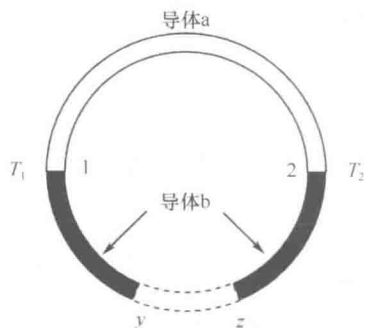


图 1-1 一个循环中的赛贝克效应的两个不同导体

图 1-1 是两回路中的赛贝克效应示意图。赛贝克效应是热能 (温差) 转化成电能的效应, 如图 1-1 所示, 当两个异种导体两端相接组成一个闭合回路, 如果两个结点处于不同的温度, 闭合回路中会产生电流, 称为温差电流。这种闭合回路就组成了温差电偶, 产生电流的电动势是由温度的差异决定的, 称为温差电动势^[16-18]。1821 年, 德国科学家赛贝克首先发现了该现象, 并称之为赛贝克效应^[2]。

温差电动势率定义为

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V_{ab}}{\Delta T} \quad (1-1)$$

式中, ΔT 为两个结点的温差; V_{ab} 为两结点处的电动势; S 为赛贝克系数, 也可以用 α 表示, 由材料的本身性质决定, 单位是 V/K。金属的赛贝克系数

一般较小,只有 10^{-6} V/K 左右;半导体的赛贝克系数较大,可以达到 10^{-4} V/K 以上^[19]。

在两种金属 A 和 B 组成的回路中,如果使两个接触点的温度不同,则在回路中将出现电流,称为热电流。相应的电动势称为热电势,其方向取决于温度梯度的方向。一般规定热电势方向为:在热端电流由负流向正。

赛贝克效应的实质在于两种金属接触时会产生接触电势差(电压),该电势差由两种金属中的电子溢出功不同及两种金属中电子浓度不同造成。

半导体的温差电动势较大,因此半导体可用作温差发电机。

另外,利用赛贝克效应,可制成温差电偶(thermo couple,即热电偶)来测量温度。只要选用适当的金属作热电偶材料,就可轻易测量 $-180\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 范围的温度,如此宽的测量范围,酒精或水银温度计难以达到。热电偶温度计甚至可以测量高达 2800°C 的温度。

热电偶的两种不同金属线焊接在一起后形成两个结点,环路电压 V_{out} 为热结点电压与冷结点(参考结点)电压之差。因为 V_b 和 V_c 是由两个结点的温度差异产生的,也就是说 V_{out} 是温差的函数。比例因数 S 对应于电压差与温差之比,称为赛贝克系数^[20-22]。

1.2.2 珀尔帖效应

珀尔帖效应是赛贝克效应的逆效应,是把电能直接转化为热能(温差)的效应。如图 1-2 所示,当两个异种导体连通以后,通入电流,在两个结点处会出现一端发热、一端吸热现象,这个效应是 1834 年法国科学家珀尔帖首先发现的,所以称之为珀尔帖效应。

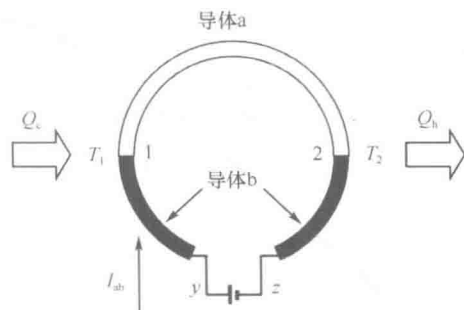


图 1-2 珀尔帖效应示意图

对珀尔帖效应的物理解释是:电荷载体在导体中运动形成电流,由于电荷载体在不同的材料中处于不同的能级,当它从高能级向低能级运动时,便释放出多余的能量;相反,从低能级向高能级运动时,从外界吸收能量。能量在两材料的

接触面处以热的形式吸收或释放。

1837年, 俄国物理学家楞次(Lenz, 1804—1865年)发现, 电流的方向决定了是吸收还是放出热量, 发热(制冷)量的多少与电流的大小成正比, 比例系数称为珀尔帖系数。

$$Q = \pi I = a \cdot T_c \cdot I \quad (1-2)$$

其中

$$\pi = a \cdot T_c$$

式中, Q 为放热或吸热功率; π 为比例系数, 称为珀尔帖系数; I 为工作电流; a 为温差电动势率; T_c 为冷结点温度。

珀尔帖效应发现 100 多年来并未获得实际应用, 因为金属半导体的珀尔帖效应很弱。直到 20 世纪 90 年代, 苏联科学家约飞的研究表明, 以碲化铋为基的化合物是最好的热电半导体材料, 从而出现了实用的半导体电子制冷元件——热电制冷器(thermo electric cooling, TEC)。

与风冷和水冷相比, 半导体制冷片具有以下优势: ①可以把温度降至室温以下; ②精确温控(使用闭环温控电路, 精度可达 $\pm 0.1^\circ\text{C}$); ③高可靠性(制冷组件为固体器件, 无运动部件, 寿命超过 20 万 h, 失效率低); ④无工作噪声。

1.2.3 汤姆孙效应

除了赛贝克效应和珀尔帖效应, 汤姆孙效应是第三热电效应, 是由汤姆孙于 1851 年预测, 随后由开尔文勋爵(1854 年)观察到。当在存在温度梯度的均匀导体中通电流时, 导体中除产生与电阻有关的焦耳热以外, 还要吸收或者放出一部分热量, 这部分热量称为汤姆孙热。

应当指出的是对于许多材料赛贝克系数与温度有关, 因此, 温度的空间梯度可以产生赛贝克系数的梯度。如果驱动电流流过这个梯度, 将发生珀尔帖效应。如果一个电流密度 J 通过一个均匀的导体, 单位体积产生热的速率可以由汤姆孙效应预测:

$$\dot{q} = -\kappa J \cdot \Delta T_q \quad (1-3)$$

式中, T 和 κ 分别是温度梯度和汤姆孙系数。

第一汤姆孙方程

$$\kappa = \frac{d\pi}{dT} - S \quad (1-4)$$

并且这种关系很容易被证明, 因为这个关系是一个连续的珀尔帖效应。考虑到汤姆孙第二方程($\kappa = TS$), 第一汤姆孙方程将改写成

$$\kappa = T \frac{dS}{dT} \quad (1-5)$$

这显示了珀尔帖和赛贝克效应之间基本的连接。应当指出，这两个汤姆孙方程表明汤姆孙效应、珀尔帖效应和赛贝克效应是不同的表现形式，并且可以通过赛贝克系数来表征。

1.3 热电器件的应用

热电材料是一种能够实现热能和电能直接相互转化的能源材料，在工业余热回收、废热发电、热电制冷等领域有广泛的应用前景。以热电材料为核心单元的热电元件具有稳定、可靠、无活动部件、无噪声、无污染等众多优点，在能源日益枯竭的今天受到了广泛关注。

因为跨越一个热电元件的电压降仅在毫伏之间，只有串联许多热电元件，才能更接近一个典型的直流电源。实际的热电装置包含许多热电元件（图 1-3 下），由 n 型（含自由电子）和 p 型（含自由空穴）的热电元件串联和并联而成（图 1-3 上）^[23]。

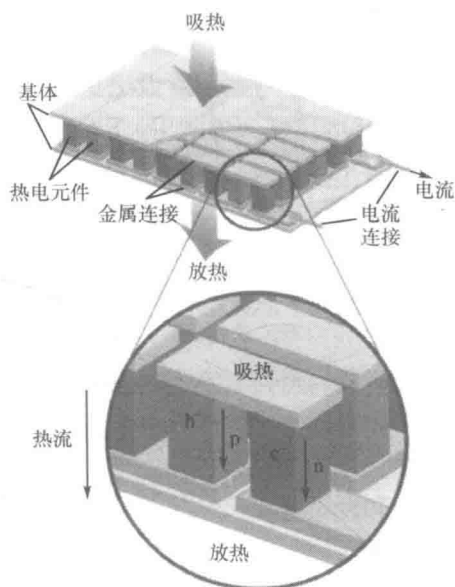


图 1-3 显示热电材料冷却和发电的两个电荷流方向^[23]

热电技术已成功地应用在许多领域，如深空任务^[24]、收获发电厂余热发电^[25]、汽车排气系统^[26]和其他工业过程，其优点如下：可靠性高，操作安静，无

污染^[27-29]。

1.4 热电发电机

热电材料可用于热电发电，相应的设备表示为热电发电机（TEGs）。图 1-4 为基于赛贝克效应热电器件的发电模式示意图。材料中的载流子从热端扩散到冷端，并且引起一个电势差或者电流密度梯度，从而使得闭合回路中产生电流，驱

动用电器。为了获得足够高的电压，实际的热电发电机包含许多串联连接的热点元件。

热电发电机已成功地应用在许多领域，如用于航天任务、钢铁工业、水泥工业、炼油厂以及汽车应用中的余热回收。此外，热电发电机也可以用于回收人体的余热^[31]。

目前，实际发电运用的热电材料存在中低温温度梯度^[32]。方钴矿材料 PbTe 已成为一类很有前途的热电转换材料，如 20 世纪 90 年代在 500~900K 的范围内应用，SiGe 和 SiFe 合金在高温热电发电机中的应用^[33]，应指出在高温下硅

酸铁材料具有很高的耐久性和高强度的机械性能^[34]。

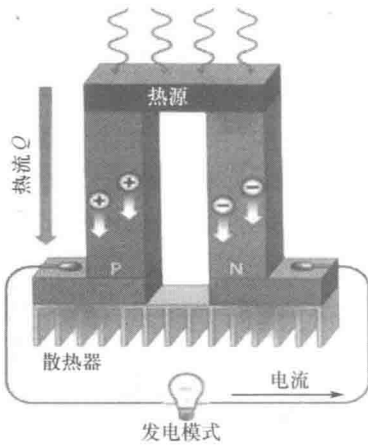


图 1-4 基于赛贝克效应热电器件的发电模式示意图^[30]

1.5 热电转换效率及热电优值

热电材料作为一种能源转换材料，其热电转换效率一直颇受关注。应用热电效应制冷或发电，同时材料本身将会产生焦耳热，即热电效应作用时，材料与环境热量的变化由传导热、焦耳热和热电效应热三部分组成，建立包括这三种现象的方程，可以求出最大制冷和发电效率^[35-37]：

$$\eta_{\max} = \frac{T_1}{T_2 - T_1} \cdot \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - T_2 / T_1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + 1} \quad (1-6)$$

$$\phi_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \cdot \frac{(1 + Z\bar{T})^{1/2} - 1}{(1 + Z\bar{T})^{1/2} + T_1 / T_2} \quad (1-7)$$

其中, T_1 、 T_2 、 \bar{T} 分别为低温端、高温端以及平均温度; Z 为 Ioffe 提出的一个衡量热电器件热电性能的参数, 单位是 T^{-1} :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1-8)$$

式中, S 为材料的赛贝克系数; σ 为材料的电导率; κ 为材料的热导率; $S^2 \sigma$ 称为材料的功率因子 (或用 PF 表示), 用以衡量材料的电传输性能。ZT 值为一无量纲的数值, 称为热电材料的无量纲优值。由式 (1-6) 和式 (1-7) 可知, 热电材料的能量转换效率与 ZT 值呈增函数关系, 具有高的 ZT 值才能具有较高的热电转换效率。而寻找具有高 ZT 值的热电材料, 即寻找同时具有高电导率、高赛贝克系数和低热导率的材料。如图 1-5 所示, 热电转换效率随着 ZT 值的增大和温差的增大而增大。当 ZT 值大于 1 时, 250K 的温差大约可获得 8% 左右的热电转换效率, 因此, 通常认为 ZT 值大于 1 或接近 1 的热电材料才具有商业应用价值。假如 ZT 值能达到 10, 温差 500K 时, 热电转换效率将接近 35%, 逼近卡诺热机效率, 具有非常可观的效益。因此, 提高材料的 ZT 值仍是目前热电材料发展的关键问题之一。

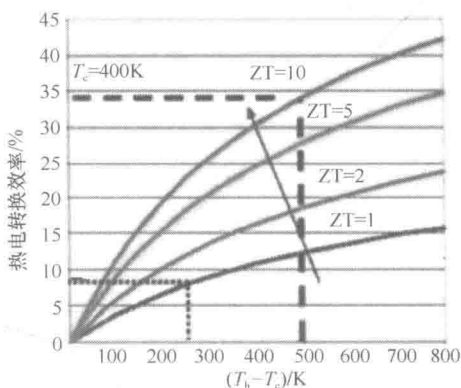


图 1-5 热电转换效率与温差及 ZT 值的关系

1.6 热电材料的优化和性能增强

要寻找高性能的热电材料就是要寻找同时具有高的电导率、高的赛贝克系数和低热导率的材料。但是这三个物理量并不是独立的, 而与载流子浓度 (n) 有关。如图 1-6 所示, 材料的电导率随着载流子浓度的增加而增加, 赛贝克系数随着载流子浓度的增加而降低, 在合适的范围内具有最大的功率因子 $S^2 \sigma$, 载流子热导率随着载流子浓度的增加而增加, 晶格热导率与载流子浓度无关。载流子浓度在

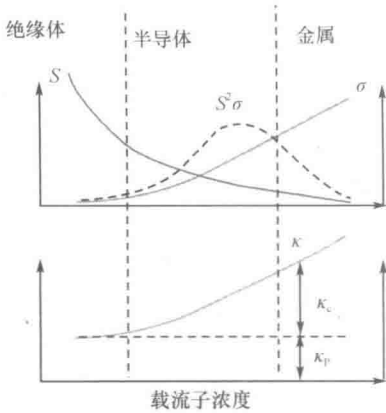


图 1-6 热电性能参数与载流子浓度的关系图

大约 10^{19}cm^{-3} 时可以取得最大的 ZT 值。

因此，通过掺杂的办法来调整载流子浓度达到合适的范围是提高热电材料性能的有效方法。除了元素掺杂外，近些年来也发展出许多更为先进的方法来提高材料的热电性能。例如：

(1) 热电材料纳米结构化。一方面降低热电材料的晶粒尺寸，增加晶界散射，使得一部分低能的载流子被散射，增大赛贝克系数的同时又保持高的电导率，同时晶界增多使得晶格热导率大幅度降低，提高热电性能。特别是对于热导率较高的材料，细晶化或晶粒纳米化

是提高热电性能的有效方法。另一方面制备纳米结构复合材料，通过适当地控制材料组元和制备工艺，制备纳米颗粒分散的热电材料或具有纳米析出物的热电材料。第二相纳米分散物能够有效地散射声子，热导率降低^[38]，原位纳米析出第二相如果与基体具有晶格结构将只散射声子不散射载流子，同时析出过程导致的缺陷和空位还能够提高电导率，可以实现电传输性能和热传输性能的协同优化^[39]。

(2) 增加体系的复杂程度，通过引入重金属原子增加体系的复杂程度，增加态密度的复杂程度，提高赛贝克系数，降低热导率，优化热电性能，寻找具有电子晶体声子玻璃结构的新材料，或在具有笼状结构的化合物中引入振动原子也可以有效地降低热导率，优化热电性能^[40]。

(3) 低维化。材料的低维化能够显著改变其载流子传输状态，降低声子的传播维度，在保持高电导的同时，大幅增加赛贝克系数，并降低热导率。二维的薄膜材料和一维的纳米线纳米管材料相对于块体材料而言，具有显著高的赛贝克系数和显著低的热导率。另外，零维材料的量子点、超晶格由于特殊的量子尺寸效应，具有极高的 ZT 值，目前报道的热电材料所能达到的最高 ZT 值 3.5 就是在 PbSe/PbTe 量子点中发现的^[41]。

(4) 控制材料的晶粒取向和微观结构。通过控制材料的晶粒取向和利用其各向异性能够优化热电性能。通过热压织构^[42]、模板法织构^[43]、热煅二次再结晶的方法都能够优化材料的热电性能^[44]。

热电材料的优化和性能增强需要敏锐的观察力和丰富的想象力，综合使用各种手段，在借鉴前人的基础上，不断创新和发展新的制备工艺、新的掺杂元素、新的调控手段，并研究性能增强的微观机理是热电材料研究的关键问题之一。

1.7 热电材料研究进展

热电效应首先是在金属材料中发现的，迄今采用赛贝克效应制作的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赛贝克系数极小，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，发现两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）、半金属（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增大（图 1-7）。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^[45-47]。

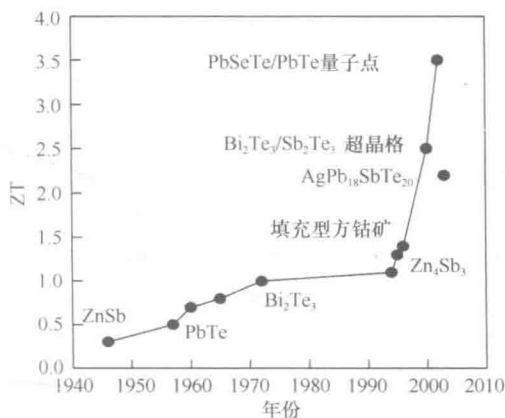


图 1-7 热电材料的性能指数随时间发展关系