

·学科进展·

热电材料及多场耦合效应

南策文*

(武汉工业大学新材料研究所,武汉 430070)

[摘要] 热电材料是热-电换能(包括热电发电与致冷)的基础。它的研究与发展已历经一百多年,特别是在1955—1965年的10年间,国际上热电材料研究曾达到高潮。但是迄今仍未找到真正实现高效热-电换能的热电材料。经过了30多年冷落,近来国际上又重新燃起了寻找新的高效热电材料的战火,它的任何突破将会对工业及环境产生巨大影响。同热电耦合效应一样,理解材料的其他诸多耦合效应(如压电效应等)是研究和发展许多新功能材料的基础。本文简谈热电材料、以及多尺度材料中多场耦合效应两方面的发展趋势及看法。

[关键词] 热电材料,热力学,热电发电与致冷,多场耦合效应

早在19世纪,Seebeck就发现了热电效应,它是热传导与电传导之间的两场耦合效应。基于这种重要耦合效应,可用热电器件实现热-电之间的转换,即利用热电材料的Seebeck效应,把热能直接转换成电能;或反之,利用热电材料的Peltier效应产生热电致冷。因此,热电材料在热电发电和致冷、恒温控制与温度测量等领域具有极为重要的应用前景。广泛用于温度测量的热电偶是热电应用中最成功、最经典的例子。但热电材料更具挑战和更有意义的应用是用作为诸如太阳能热-电直接转换电池、热机式原子能电池、固态致冷器等。由于迄今所发现的热电材料的热电性能不理想,如目前最好的热电致冷器只有家用氟里昂压缩机致冷效率的三分之一,这导致它们的应用目前仅限于那些要求可靠性比经济效益更为重要的极少数情况,如人造卫星用电源、红外探测器的致冷等。衡量材料热电性能优劣的指标是它的热电优值(品质因子),最大限度地提高材料的热电优值是热电材料研究的最终目标。近来,围绕这个目标在国际上又掀起了一股强劲的热电材料研究热潮,使老的热电问题重新出现生机。

热电效应仅是诸多耦合效应(如压电、磁电效应等等)中的一个。理解多场(电、磁、热、光、力)在材料中的诸多耦合效应是研究和发展许多新功能材料

的基础,这已成为材料科学中的一个活跃的重要研究方向。

1 热电效应及材料研究的艰难历程

Seebeck在1823年发现了热电效应使热电偶用于测量温度及辐射能已有一百多年历史。通常用金属或简单合金制作热电偶,它可将热能转换成电信号,但只是在开路条件直接探测电压,而不是用于热电发电。在1909—1911年,Altenkirch建立了热电发电与致冷理论,提出优良的热电材料应具有高的Seebeck系数(α)和电导率(σ)、低热导率(κ),即材料热电性能的优劣取决于其热电优值 Z :

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$$

当时热电材料仍局限于金属。可是根据Wiedemann-Franz-Lorenz定律,这类材料的电导率与热导率的比值(σ/κ)为一常数,因而提高 Z 值的唯一途径只有提高 α 值,而一般金属的 α 值很小($\sim 10\mu\text{V/K}$),故其转换效率很低(约1%),热电效应及材料的研究也一直未有发展。直到本世纪50年代,前苏联著名物理学家Abram Ioffe发现掺杂半导体具有比金属多得多的Seebeck系数,并声称家用致冷(电冷箱)将可用半导体材料来实现;1959年,Zener则认为热电发

* 1998年度国家杰出青年科学基金获得者。
本文于1999年1月4日收到。

电装置实现 35% 的转换效率是一个“保守的目标”。这些乐观的设想曾激起了对热电材料研究的广泛兴趣,并掀起了一个世界范围的热电研究高潮。

在 50 年代至 60 年代的热电材料研究热潮期间,对所有当时已知的半导体、半金属和许多合金的热电性能都进行了研究。发现最好的热电材料(在室温)是碲化铋,它的无量纲优值 ZT (T 是绝对温度)约为 1,其效率大约只有家用氟里昂压缩机致冷效率的三分之一。这使得 Ioffe 的设想变为不能实现的梦想,也使得热电材料研究转入低潮有三十多年。

尽管热电转换效率低,但由于热电器件的其他优点,如没有移动部件、结构紧凑、工作无噪声、无污染、安全不失效等,热电器件在少数尖端科技领域获得了极为成功的应用。例如,在 1977 年美国发射的旅行者 (Voyager) 号飞船中就安装的 1 200 个热电发热器。它们向飞船的无线电信号发射机、计算机、罗盘、科学仪器等设施提供动力源,在长达 2.5 亿装置时 (device hours) 后没有一个报废。在太空飞行中,飞船向地球发送回了大量有关木星、土星的信息和照片,其质量之高超过以往的任何一次。其实际输出功率比预计的要高,其寿命也比预计的要长。

由于热电材料诱人的巨大前景,西方发达国家和前苏联科学家一直在对热电材料进行艰辛的探索。已有一些好的评论和书总结了这些大量的研究成果^[1-7]。其结果已表明在金属导体、半导体、绝缘体中,只有半导体可以通过适当改变 α 、 σ 、 κ 的值获得较高的 Z 值。即通过掺杂原子的引入引起结构的局部缺陷,增加了声子的散射,可在几乎不影响电导率的情况下,降低材料的热导率。因此,尽管各个参数相互关联,然而通过优化掺杂来提高 Z 值仍然是可能的。至今,已对许多常规半导体及非常规半导体进行了研究。

常规半导体中运输机制完全由传统半导体理论所描述,其 ZT 主要依赖于载流子有效质量和迁移率、晶格热导率。传统理论给出了对优良热电材料的一般要求:大的迁移率和有效质量、低晶格热导率。根据理论原则,一些较好的常规半导体热电材料相继被发现,如适合中温区(达 700 K)使用的碲化铅、高温区(达 1 000 K)使用的 Si-Ge 合金、更高温度 (> 1 000 K) 下使用的 SiC。对非常规半导体,相对较好的热电材料也被发现了,如极化子半导体 n 型的 β -FeSi₂ 和富硼化合物。富硼化合物中,只有 4 种材料: β -硼、B₁₄Si、B_xC 和 α -AlB₁₂ 可能作为有用的热

电材料而得到了较多研究。而这类材料中最具潜力的是碳化硼 B_xC。

尽管对热电材料研究进行了长期不懈的努力,但不幸的是,在近 40 年来, ZT 约为 1 的记录一直未被打破,这无疑给热电材料的研究蒙上了一层阴影。

2 热电效应及材料研究的新纪元

近几年来,3 个方面的发展给老的热电问题的研究注入了新动力:(1)环境保护(取消氟里昂致冷、使用清洁能源)和开发新能源(如太阳能等的高效利用)的呼声日益高涨;(2)材料科学技术的发展使我们可以研究以前没有也无法研究的复杂体系;(3)相关基础科学(如量子力学和化学计算方法等)的发展使我们有可能从根本上弄清热电材料传导特性。新的动力引发了热电问题研究的第 2 次高潮。特别是在西方发达工业国家,热电问题的研究重新受到高度重视。例如美国在 1997—1998 年财政年度由国防高级研究项目署 (DARPA) 推出了一个新的为期 4 年的热电问题研究计划,投资经费高达近 3 000 万美元,以资助对热电领域中一些创新设想的研究。相比之下,目前我国还未把高效热电材料的研究列入任何正式的国家研究计划。

要尽可能提高 Z 值,即要求尽可能高的 Seebeck 系数和电导率、尽可能低的热导率 κ 。由于它们是相互关联的,要根本解决良电导而热绝缘这对矛盾,显然需要新思想和开辟新途径。

从组成和微观结构上讲,具有复杂结构的多元新化合物无疑是一条新路。Slack^[8]曾提出最终的热电材料应象晶体那样导电同时又象玻璃那样热绝缘,并指出其晶体结构中应具有 3 种不同的结晶学位置,为保证良好的导电性,位于两种结晶学位置的原子组成基本的晶体结构,且该结构主宰其能带结构以保证良电导,而第 3 种较小的原子则位于前两种原子构成的笼状空隙位置中,且与周围原子弱结合,对声子产生散射,从而降低热导率。最近,发现填充式方钴矿 (Skutterudite) 型化合物具有上述结构^[9],其结构式为 RM_4X_{12} , 其中, R 为稀土元素(如 La, Ce), M 为 Fe, Ru 等, X 为 P, As, Sb。金属原子 M 组成简单的立方亚晶格, R 原子位于结构单元的笼状孔洞中。目前对这类化合物热电性能的初步研究结果证实了 Slack 的设想,该类材料确实具有较低的电阻率和热导率、较大的 Seebeck 系数。例如, $CeFe_4Sb_{12}$ 在 700 K 附近的 $ZT \approx 1.2$, 预计在 1 000 K 的 ZT 值可达 1.4。它的性能超过了以往任何热电

半导体材料的性能。又如 $Mn_4Al_3Si_5$ 有不同寻常的输运特性(700 K 以下 Hall 系数与 Seebeck 系数符号相反),人们很难用常规的理论给予解释而受人注目。但目前,对三元及多元化合物的研究还只是刚刚开始,这将是热电材料研究及发展的一个主要趋势。

目前热电材料大多是多晶体或非均质材料,其中,晶界、夹杂相等对热电性能有显著影响,但不幸的是目前对这类问题还未有统一的共识。对一般的多相复合材料而言,在不考虑相界面等的影响下,其热电优值 Z 总是小于其组成相中 Z 值最大的一个,即: $Z \leq \text{Max}\{Z_1, Z_2, \dots, Z_n\}$,即简单地采用通常的混合是不能提高材料的热电优值。因此,从介观和显微结构上讲,也需要引入新设想。最近,已提出了把介观复合材料——超晶格作为热电材料的新设想^[10]。理论计算表明,介观复合可显著地提高热电材料的优值。如对以 Bi_2Te_3 为基二维超晶格材料的理论计算结果显示它的 ZT 值可比其相应体材料的 ZT 值提高数倍!这无疑对摆脱几十年来热电材料优值 ZT 一直徘徊在 1 左右的困境带来新的曙光。目前,热电超晶格材料(量子阱、量子线)已是热电材料研究中的一个热点。但要真正从理论走向实际,还有许多理论和实验问题有待解决。

另一方面,在显微结构层次上,通过特殊方式在一个热电材料中引入夹杂相而改变它的显微结构是有可能增大它的热电优值^[7]。研究夹杂物、界面(或晶界)对材料热电性能的影响也是一个日益受到重视的问题,这主要包括寻求材料制备技术和显微结构对热电性能影响的根本理解。

宏观上,材料热电性能都是温度的函数。每个热电材料的 ZT 仅在某个特定的窄的温度区域有极大值。早在 60 年代,人们就提出了通过叠层的办法来提高效率,即把多层不同热电材料粘合在一起,使每层材料上的温度差正好对应于其 ZT 值达到最佳的特定温度区。虽然进行了不少有关叠层复合的研究,但由于层间的粘结技术等问题而未能得到商业应用。近来,美国物理学家 Mahan^[11]从理论上计算了非均匀连续梯度掺杂热电材料的热电性能。他的计算结果表明通过非均匀掺杂,载流子浓度连续梯度变化后,热电转换效率可提高 10%。出于同样的目的,为了使得热电器件能在一个较宽的温域内都保持较高的优值,近来日本学者提出了热梯度材料的设想。目前,对热梯度材料的梯度优化设计方法已有初步认识,但对实际热梯度材料的制

备及性能研究报道则甚少,尤其是连续梯度热电材料。这主要是因为许多实际问题都未得到认识和解决,例如,它的稳定性问题、在受热使用过程中的成分扩散问题等。热梯度材料将仍是今后研究的一个值得注意的方面。

迄今发现的几种较好的热电材料都是适合室温以上使用的,即它们的最佳 ZT 值发生在室温以上。用这些材料可以设计建造出较好的热电发生器,如用于人造卫星中的发电装置。相比之下,对低温范围适用的热电材料,我们知道的很少。不象热电发生器,我们还不能设计建造出低温热电致冷器。寻找新的、有用的低温热电材料将是一个更大的挑战,是热电材料研究发展的一个重要趋势。如果有新的热电材料可用于建造有效的热电致冷器,以替代氟里昂压缩机致冷技术,则可使热电材料和技术走进千家万户,实现 Ioffe 的梦想。低温热电致冷材料的一个潜在的具有重大实际意义的是为高温超导材料的使用提供低温环境。发现新的低温热电材料将会导致一个新的主导工业,但同时,我们也应认识到寻找新的热电致冷材料是一个长期而又艰辛的任务。

目前核电、太阳能发电、燃料电池等许多发电形式备受人们重视。从理论上讲,热电转换装置也能象所有现代的机械能量转换装置一样有效。正象晶体管的出现在电子学发展中所起的作用一样,高效率热电转换的实现将会是能量科学的一次革命。目前,这个梦想可能是不可思议的,但是 50 年代半导体技术的迅猛发展使我们相信这种可能是可以实现的。实际上,还有很多可能性尚未得到验证,而某些可能性将可能使热电性能得到根本的改善,使其 ZT 比目前水平材料提高几倍,从而使 Zener 的梦想变得更为现实些。如采用热离子和热电转换并联体系,以太阳能为热源,就有可能以较大的效率直接将太阳能转换成电能;此外,用电热材料实现低级废热发电在汽车、钢铁和化学工业中也是很吸引人的。

3 丰富多彩的多场耦合效应

热电材料是利用热-电(传导)两场耦合效应来实现其热电转换功能的,这种热-电耦合效应只是许多种多场(电、磁、光、热、力)耦合效应中的一种。近些年来,在国际上,具有多场耦合效应的功能材料尤为引人注目,它们可广泛作为各类换能器、传感器、敏感器。通过对这些性能耦合效应的深入理解,可设计及制备出通过耦合效应而产生的新型多功能材料。

在具有多场耦合效应的功能材料中,许多都是多晶或复合材料,它们的一个重要共性问题是其显微结构与宏观多场耦合性能之间的定量关系。这种定量关系的确立有助于理解在它们中哪种类型的优良的宏观耦合性能是可能发生的、以及产生这种宏观耦合性能的显微结构应是如何,从而进行它们材料设计。因此,定量理解这些耦合功能材料的多场耦合响应已一直是材料科学技术中一个重要的迫切问题。1997年10月,在美国陶瓷学会和国家科学基金会(NSF)举行的“陶瓷中基础研究需求”讨论会的NSF报告中,耦合材料的显微结构与宏观耦合性能之间的关系被列为一个重要的基础问题。

通过复合不同结构、不同性能的材料与外场所产生的耦合或乘积协同作用,可获得多功能化、甚至具有新性质的新型功能复合材料。其中,压电陶瓷-树脂复合材料就是一个典型代表^[12]。由于陶瓷本征的脆性等弱点,在70年代末期,美国的Newnham等人^[13]发明了压电陶瓷增强树脂基压电复合材料,从而开辟了压电材料研究和发展的新领域。通过仔细选择压电陶瓷颗粒和树脂基体,可使复合材料兼备两者的优点(如陶瓷的压电性和树脂的韧性)。为了全面定量理解复合材料的多场耦合响应,需要发展新的方法。用物理方法、细观力学方法、计算机模拟及它们的结合来研究新型功能复合材料的显微结构-宏观耦合性能关系将是该问题的主要发展趋势。

4 结束语

热电材料的研究情况颇为类似于超导材料,这种类似性可体现在两个方面:(1)热电材料最开始也是从单组分金属到二元合金,但二元合金不是理想的材料,像高温超导化合物一样,现已开始研究多元化合物,试图也有望在多元体系中发现新的理想热电材料;(2)长期以来,热电材料的优值ZT一直徘徊在1附近,但对ZT似乎没有理论上限,如像 T_c 没

有理论上限一样;也可象高温超导化合物突破超导临界温度几十年来一直徘徊在二十几K的重大发现一样,有理由相信在将来会发现ZT远突破1的新热电材料。尽管可能不会产生象发现高温超导那样的轰动,但是热电材料的任何突破将会对工业及环境产生巨大影响,如利用高ZT的热电材料进行废热发电、取代目前的家用氟里昂致冷、以及为高温超导材料器件提供致冷等等。

随着认识的深入,可望对复合功能材料的多场耦合效应得到更为全面的理解,这也将为新功能和器件提供许多极好的机遇。

参 考 文 献

- [1] Egli P H. Thermoelectricity. New York: Wiley, 1961.
- [2] Rowe D M, Bhandari C M. Modern Thermoelectricity. London: Holt Saunders, 1983.
- [3] Goldsmid H J. Electronic Refrigeration. London: Pion, 1986.
- [4] Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion. Rep. Prog. Phys., 1988, 51:459.
- [5] Rowe D M. CRC Handbook of Thermoelectrics. Florida: CRC Press, 1995.
- [6] Mahan G D. Good Thermoelectrics. In Spaepen F, Ehrenreich. Solid State Physics. New York: Academic Press, 1998, 51:81.
- [7] 蔡克峰. B-C-Si系高温热电材料的研究. 武汉: 武汉工业大学博士论文. 1998.
- [8] Slack G A. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. In: Rowe D M, ed. CRC Handbook of Thermoelectrics. Florida: CRC Press, 1995, 407.
- [9] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. Science, 1996, 272(31): 1325.
- [10] Lin Chung P J, Reinecke T L. Thermoelectric figure of merit of composite superlattice systems. Phys. Rev. B, 1995, 51(19): 13244.
- [11] Mahan G D. Inhomogeneous thermoelectrics. J. Appl. Phys., 1991, 70(8): 4551.
- [12] Safari A. Development of piezoelectric composites for transducers. J. Phys. III, 1994, 4:1129.
- [13] Newnham R E, Skinner D P, Cross L E. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. Mater. Res. Bull. 1978, 13: 525.

THERMOELECTRIC MATERIALS AND MULTI-FIELD COUPLING EFFECTS

Nan Cewen

(Advanced Materials Research Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract Thermoelectric materials are the basis of thermal-electrical energy conversion (including thermoelectric power generation and refrigeration). Research and development (R&D) of thermoelectric materials have lasted for over a century. Especially during the ten-year period of 1955—1965, study of thermoelectric materials in the world reached its high

tide. However, people have failed so far to find a thermoelectric material by which really highly efficient thermal-electrical energy conversion can be realized. After a neglect for over 30 years, recently there has been a worldwide frenzy of activity in the search of new high-performance thermoelectric materials. Any breakthrough in thermoelectric materials will produce a significant impact on industries and environments. Same as the thermal-electrical coupling effect, understanding of many other multi-field coupling effects (e.g., piezoelectric effect) provides the basis for R&D of many new functional materials. This paper briefs the future trends and perspectives of both thermoelectric materials and the multi-field coupling responses of multiscale materials.

Key words thermoelectric materials, thermoelectrics, thermoelectric power generation and refrigeration, multi-field coupling effects

·资料·信息·

地球内核也分层

1998年获得第一批国家自然科学基金委员会海外青年学者合作基金项目资助的我国优秀青年留美学者、纽约哥伦比亚大学 Lamont-Doherty 实验室的宋晓东博士在其国内研究基地-中国地震局分析预报中心,对地震学基础研究及数字地震资料分析方面开展了多方面的研究,取得了多项重要成果。并与他的合作者加州理工学院的地震学家 Don V. Helmlinger 教授在美国科学基金会资助下,于1998年10月30日出版的《Science》杂志上发表文章指出:地球的内核并不像以前认为的那样是由铁的单结晶物质组成,而是分上、下2个物质组成性质不同的部分。这是一个非常重要的发现,它很可能改变现在的地球模型,同时对地磁场的研究也是一个很大的推动。

地球的内核主要由固态的铁组成,其直径约为2500 km。它不停地由液态铁组成的外核中旋转,这是宋晓东博士过去工作得到的结果,2年前宋晓东博士和哥伦比亚大学的 Paul Richards 在《Nature》杂志上发表文章指出地球内核要比地球本身旋转得快。而内核的旋转原因就是外核中的磁场产生的电磁作用在内核上的体现。最近宋晓东博士和 Helmlinger 教授利用地震资料证明了地球内核也分层。他们利用历史上11个地震的资料推断出内核由两个明显不同的上、下2部分和2部分之间的过渡带组成,其中上部分是一个凹凸不平的薄层。内核的这种分层很像地幔的分层一样,地幔也是分成不同物质组成的上、下两层和两部分之间的过渡层。宋晓东博士说:“如果我们站在水池边拿根木棍插入

水中,我们就会发现木棍在水中变弯了,这是因为光线在通过不同的介质时产生了折射。类似地,地震波在通过2种介质的界面时也会发生折射现象”。

宋晓东博士等人利用在德国接收到的来自斐济以及南太平洋其他岛屿的地震波和在阿拉斯加和加拿大地震台接收到的来自南美洲南部沿海的地震波来进行研究。在阿拉斯加接收到的地震波比在德国接收到的地震波先到,这说明地震波从南向北传播比从东向西传播得快。他们认为这是由于地球内核铁晶物质的有序排列使得地震波南北方向的传播比东西方向要快些。

利用计算机模拟地震波在地球中的传播发现:在内核表面以下200 km处有一个明显的分界面,在上部地震波在各个方向上传播一样快是各向同性物质,而在下部地震波在某个方向上的传播要快些是各向异性物质。在上、下2层之间的过渡层的厚度大约是50 km。据此他们认为:内核上部的铁晶物质是随机排列的,而下部是南北方向有序排列的。尽管现在还不是很清楚为什么会形成这样内核的分层,但他们认为是地球内部的热、压力和磁力等的作用造成了内核的缓慢变形和不同深度的不同晶格排列。他们还指出:内核的上、下2层分界面可能是凹凸不平的。

宋晓东博士认为:通过认识地球内核的结构,可以更好地认识诸如地磁场的形成和地球内部的演化和动力学等重要问题。

(地球科学部 于晟 供稿)