

# Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 掺杂的 WO<sub>3</sub> 陶瓷的高温热电现象

羊新胜 陈 敏 王 豫

(华中科技大学物理系, 武汉 430074)

(2002 年 9 月 16 日收到 2002 年 10 月 31 日收到修改稿)

采用传统的固相烧结技术, 制备 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 掺杂的 WO<sub>3</sub> 陶瓷. 测量了其高温热电行为, 发现样品升温 and 降温时相变分别出现在 350°C 和 270°C, 有 80°C 的热滞. 并且样品在 500°C 的恒定温度下有稳定的电能输出. 这种现象用现有的温差电效应和热(释)电效应理论都不能解释. 这是一种新的热电效应, 利用它有可能找到热能—电能转换的新途径.

关键词: WO<sub>3</sub> 陶瓷, 热电转换, 相变, 热释电

PACC: 8120L, 8630M, 6470, 4460

WO<sub>3</sub> 作为一种重要的功能材料, 在低电压敏变阻器<sup>[1]</sup>、电致变色<sup>[2]</sup>、有毒气体探测<sup>[3]</sup>和光催化降解<sup>[4]</sup>等方面的应用潜力已经引起了人们的广泛关注. 我们在测量 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 掺杂的 WO<sub>3</sub> 陶瓷的高温电性能的时候发现了一个奇特的现象, 希望能够开拓 WO<sub>3</sub> 应用的新领域.

用传统的电子陶瓷制备方法制备 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 掺杂的 WO<sub>3</sub> 陶瓷<sup>[5]</sup>. 经过表面处理烧银以涂敷银电极, 引线是两根相同的直径为 0.6mm 的 Ni-Cr 丝. 将样品放在精密控温电阻炉中, 引线一端与样品电极采用压接的方式接触, 另一端连到一个 110Ω 的电阻两端. 电炉以一定的速度均匀升温至某一温度后保温一段时间, 然后让其自然降温. 同时用 Agilent(安捷伦) B4970A Data Acquisition Unit 自动采集外接电阻 R 上的电压降和通过它的电流, 就可以得到样品的输出功率(电能). 图 1 为测量装置示意图.

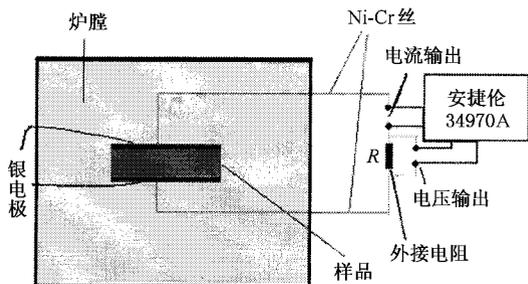


图 1 测试装置示意图

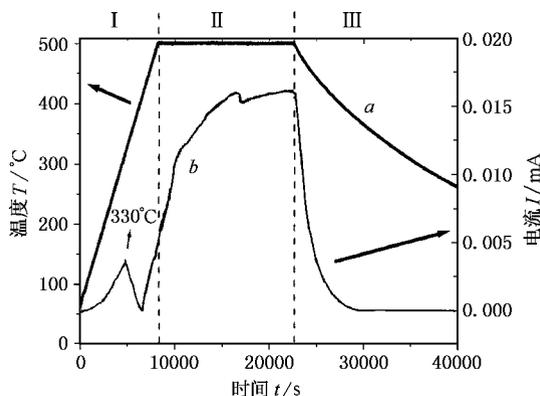


图 2 2-Tb-WO<sub>3</sub> 样品输出热电流和时间的关系(曲线 a 为样品温度和时间关系, b 为输出热电流和时间的关系. 区域 I 为升温段, 升温速度为 3°C/min. 区域 II 为恒温段, 恒温时间 4h. 区域 III 为自由降温段, 因为降温时间很长, 且 40000s 以后热电流几乎为零. 为了使 I 和 II 部分更清晰, 所以去掉时间大于 40000s 的部分)

图 2 为 Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 掺杂的 WO<sub>3</sub> (其中 Tb 与 W 的原子比为 2:98, 我们称之为 2-Tb-WO<sub>3</sub>) 样品的输出热电流随时间的变化, 为了看出它和温度的关系, 将温度和时间也画在该图上. I 区为升温段, 升温速度为 3°C/min, 从 150°C 开始, 热电流随温度升高而增加, 在 330°C 附近达到极大值, 然后下降, 直到 420°C 左右又增加. 330°C 是 WO<sub>3</sub> 从单斜晶相向正交晶相转变的相变温度<sup>[6]</sup>. 图 3 是纯 WO<sub>3</sub> 样品热电流与温度的关系, 峰值正好出现在 330°C 左右. 比照这个结果, 我们认为, Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 掺杂以后的 WO<sub>3</sub> 样品仍然会在 330°C 出现相变. 为了验证这一点, 我们测量了 2-Tb-

WO<sub>3</sub> 样品的电阻和温度的关系,如图 4,可以看到升温时峰值出现在 350℃左右,降温时出现在 270℃左右,对应着升温 and 降温时相变分别出现在 350℃和 270℃,该相变有 80℃的热滞,说明相变与其热学经历有关.将图 2 的升温 and 降温区域改成图 5 所示的热释电流和温度的关系的形式,可以清楚地看出 350℃和 270℃正好是升温 and 降温时热释电流出现峰值的温度点. Wang 等<sup>[7]</sup>发现 Li<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>NbO<sub>3</sub> 在低温发生铁电-铁电相变是有约 80℃的热滞,降温时发生在 -93℃附近,升温时发生在 -13℃附近.我们的结果有类似之处.另外, Ghulghule 和 Kapataf<sup>[8]</sup>指出,在相变点,自发极化迅速降为零导致热释电达到极大值,在顺电相中,从高势阱中释放的载流子浓度将随温度的增加而增加,从而使热电系数增加.可以认为, 2-Tb-WO<sub>3</sub> 在 330℃发生铁电-顺电相变. Poprawski<sup>[9]</sup>, Zeyfang<sup>[10]</sup>和冯玉军等<sup>[11]</sup>指出热电测量是探测材料相变的重要手段,我们的实验证明了这一点.

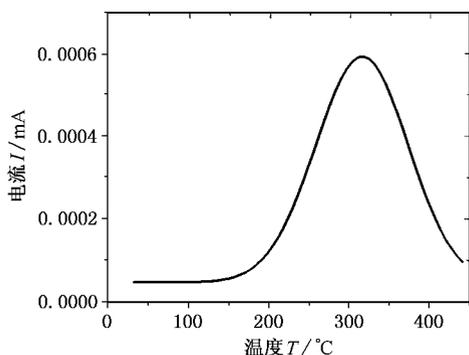


图 3 纯 WO<sub>3</sub> 样品热电流和时间关系图

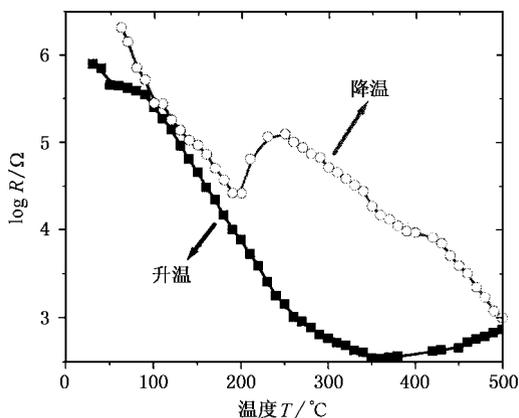


图 4 2-Tb-WO<sub>3</sub> 样品升温 and 降温的电阻温度关系图

接下来考虑热释电流产生的起因.由图 2 可以看出,在高温下,该样品有电流输出,或者说有一定

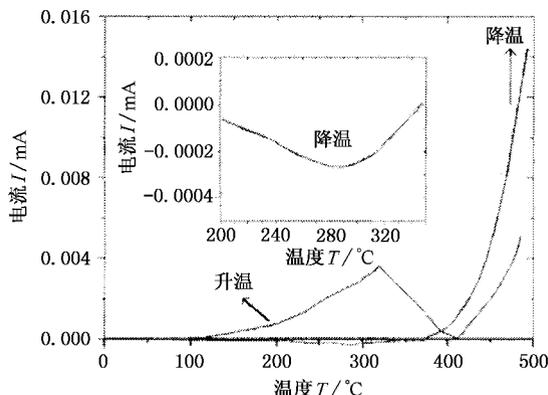


图 5 2-Tb-WO<sub>3</sub> 样品升温 and 降温时热电流随温度变化图

的电输出(对于外电路电阻  $R$ ).首先,我们所用的样品是没有任何电学经历的新鲜样品,不存在电学弛豫现象.其次,可以排除这种热电流是由于温差电(thermoelectricity)效应引起的.温差电是指两种导电和导热不同的材料构成的回路,当存在温度梯度时,电路中会有电流从一种材料流向另一种材料的现象<sup>[12]</sup>.从图 1 测量装置图可以看出,样品(包括电极)在稳定的温度场中,不存在温度梯度. Ni-Cr 引线虽然存在温度梯度,但两根引线是同样一种材料(由一根 Ni-Cr 丝截成两根而得到的),不会产生热电流.很明显实验中测量得到的热电流不是由温差电效应引起的.

另一种有关热电转换的现象是热(释)电(pyroelectricity),由于温度变化可以引起极化状态(自发极化)的性质称为热电性.热电效应的本质为温度变化  $\Delta T$  所引起的系统的电位移变化  $\Delta D$ ,考虑一个单畴化的铁电体,其中极化的排列使靠近极化矢量电荷的表面附近出现束缚电荷,在热平衡状态,这些束缚电荷被等量反号的自由电荷所屏蔽,所以铁电体对外界并不显示电的作用,当温度改变时,极化发生变化,原先的自由电荷不能再完全屏蔽束缚电荷,于是表面出现自由电荷,它们在附近空间形成电场.如果与外电路连接,则可在电路中观测到电流,升温 and 降温两种情况下电流的方向相反<sup>[13,14]</sup>.从能量转换的角度讲,这也是一种热能—电能的转化,只是没有人从能量转换角度上考虑这个问题,人们关注的是它在热电探测器中的应用<sup>[15]</sup>.

按照热(释)电理论,热电系数  $P(T)$  和热释电流  $i$  成正比:

$$P(T) = \frac{i}{A} \frac{dT}{dt}, \quad (1)$$

$A$  为电极面积,  $T$  为温度,  $t$  为时间. 如图 5, 我们注意到, 升温 and 降温的热电流是同方向的. 根据 (1) 式计算  $450^\circ\text{C}$  的热电系数  $P(450^\circ\text{C})$ , 得升温的热电系数  $P_+(450^\circ\text{C})$  和降温的热电系数  $P_-(450^\circ\text{C})$  分别为  $0.25$ ,  $-1.56$ , 也就是说, 我们所测得的热电系数不只是温度的函数, 还和热学经历有关, 且  $P_+$  和  $P_-$  的绝对值也不相等. 图 2 的 II 部分为恒温区, 我们看到样品仍有热电流输出, 且随时间增加然后保持恒定. 而根据热电理论, 升温 and 降温两种情况下电流的方向相反<sup>[14]</sup>, 同一温度的热电系数应相等. 热电效应本质是温度变化引起极化改变<sup>[13]</sup>, 从而产生热电流, 温度恒定时应该没有热电流. 因此可以说, 我们的实验结果是不能用正常的热(释)电效应来解释的.

最后我们试图用热电弛豫效应来解释以上的反常现象. 李景德指出, 经过人工极化的铁电陶瓷中存在同极性和异极性电荷导致热电弛豫效应, 认为电荷的激发需要能量, 故当温度变化发生后, 热释电荷按指数关系衰减<sup>[16]</sup>. 显然, 相应的, 当接通外电路时, 热释电流也会随时间变化. 钟维烈等<sup>[17]</sup>发现  $Li_{0.025}Na_{0.975}NbO_3$  晶体在低温发生铁电-铁电相变时, 热电电荷的极性随时间会改变符号, 对于这种弛豫效应, 他们用两相共存来解释, 并认为在相变的过程中, 新相的出现需要时间. 但是, 若只用热电弛豫来解释我们实验中发现的恒温时仍然有热电流输出的现象, 那么如果改变升温速度, 则温度恒定后的输出热电流应随之变化, 升温速度快时样品中的“电荷激发”或“相变”未完成的部分比升温速度慢时要多, 所以恒温后输出的“弛豫”热电流要大. 进一步的实验说明并非如此. 图 6 是升温速度不同对  $2-Tb-WO_3$  样品恒温时的输出热电流的影响, 可以看出, 升温速度变化时输出热电流变化不大, 升温速度变化 20 倍时输出热电流只变化了 30% 左右, 更重要的是升温速度越快, 输出热电流却越小. 所以, 即使考虑热电弛豫效应, 现有的有关热电的理论也不能解释这种反常的热电响应.

根据以上的分析, 无论从温差电效应, 还是从传统的热(释)电效应的角度讲, 都不能够令人信服的

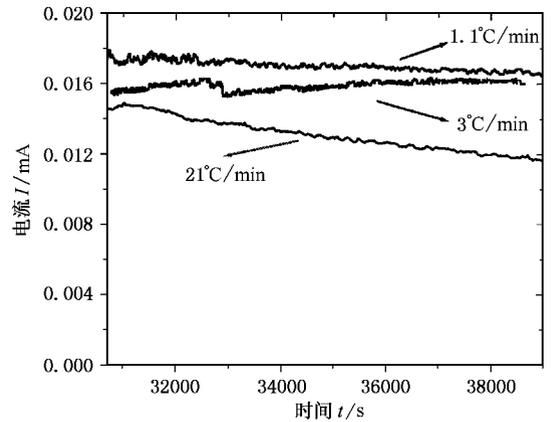


图 6 升温速度不同对恒定温度时输出热电流的影响(温度稳定为  $500^\circ\text{C}$   $2-Tb-WO_3$  样品)

解释我们在实验中测得的  $Tb_4O_7$  掺杂的  $WO_3$  陶瓷在高温下有电能输出的现象. 我们认为, 这些陶瓷氧化物在高温下, 传统的热释电效应是存在的, 但肯定还存在另外的机制, 才出现了以上反常的热电响应, 高温下的热电流就是这两种机制共存的结果.

表 1  $500^\circ\text{C}$  下各种样品单位体积输出功率

样品	$WO_3$	$2-Tb-WO_3$	$4-Tb-WO_3$	$5-Tb-WO_3$
单位体积输出功率 ( $10^{-3} \text{W/m}^3$ )	0.8	16	4.8	1.5

至此我们说, 氧化物陶瓷在高温下存在一种目前尚不知的机制, 使一些样品会在一定温度下有恒定的电流(电能)输出, 相当于一个热电转换电池. 表 1 为不同  $Tb_4O_7$  掺杂含量的  $WO_3$  陶瓷样品  $500^\circ\text{C}$  下单位体积输出的电功率, 负载  $R = 110\Omega$ . 可以看出, 在  $WO_3$  中掺杂  $Tb_4O_7$  可以在不同程度上提高其输出功率.

我们发现一些  $Tb_4O_7$  掺杂的  $WO_3$  陶瓷在高温下有一定的热电流输出, 这种热电流既不是由温差电效应引起的, 也不能只用传统的热(释)电效应来解释. 我们认为, 这些氧化物在高温下还应存在某个目前尚未知的热电转换机制. 正是因为有了这个机制, 使得有可能利用这些氧化物实现热能—电能转换.

[1] Makaroy V, Trontelj M 1994 *J. Mater. Ser. Lett.* **13** 937

[2] Granqvist C G 2000 *Solar Energy Mater. Solar Cells* **60** 201

[3] Penza M et al 1998 *Sensors and Actuators B* **50** 9

[4] Wang H Y, Xu P and Wang T M 2002 *Materials and Design* **23** 937

[5] Wang Y, Yao K L and Liu Z L 2001 *J. Mater. Sci. Lett.* **20** 1741

[6] Hirose T 1980 *J. Phys. Soc. Jpn.* **49** 562

- [ 7 ] Wang C L *et al* 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 2522
- [ 8 ] Ghulghule J R , Katpatal A G 1999 *J. Phys. Chem. Solids* **60** 425
- [ 9 ] Poprawski R 1981 *Ferroelectrics* **33** 23
- [ 10 ] Zeyfang R R , Sher W H and Kiehl K V 1986 *Ferroelectrics* **11** 355
- [ 11 ] Feng Y J , Yao X and Xu Z 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1606 ( in Chinese [ 冯玉军、姚熹、徐卓 2000 物理学报 **49** 1606 ]
- [ 12 ] Osborne 2000 *Science* **290** 5496
- [ 13 ] Fang J X and Yan Z W 1998 *Physics of Dielectrics* ( Beijing Science Press [ in Chinese [ 方俊鑫、殷之文 1998 电介质物理学(北京:科学出版社) ] p183—185
- [ 14 ] Zhong W L 1998 *Physics of Ferroelectrics* ( Beijing Science Press ) ( in Chinese [ 钟维烈 1998 铁电体物理学(北京:科学出版社) ] p487
- [ 15 ] Hossain A , Rashid M H 1991 *IEEE Transactions on industry applications* **27** 824
- [ 16 ] Li J D 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 1563 ( in Chinese [ 李景德 1984 物理学报 **33** 1563 ]
- [ 17 ] Zhong W L *et al* 1988 *Acta Phys. Sin.* **37** 1837 ( in Chinese [ 钟维烈等 1988 物理学报 **37** 837 ]

## High temperature heat-electric phenomenon of Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> doped WO<sub>3</sub> ceramics

Yang Xin-Sheng    Chen Min    Wang Yu

( Department of Physics , Huazhong University of Science and Technology , Wuhan 430074 , China )

( Received 16 September 2002 ; revised manuscript received 31 October 2002 )

### Abstract

Heat-electric properties at high temperatures were measured on tungsten trioxide ( WO<sub>3</sub> ) ceramics doped with Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> prepared by conventional solid-sintering method. The results indicated that a phase transition occurred at 350°C on heating and 270°C on cooling with a large thermal hysteresis of about 80°C. And the samples can provide an electric energy output at a constant temperature of 500°C , which cannot be explained by the known thermoelectric or pyroelectric effect. We regard it as a new heat-electric effect , by which a new way of converting heat energy to electric energy may be found.

**Keywords** : WO<sub>3</sub> ceramic , thermoelectric conversion , phase transition , pyroelectricity

**PACC** : 8120L , 8630M , 6470 , 4460