

温差电转换及其应用

高 敏 张景韶 编著
[英]罗 (D.M.Rowe)



兵器工业出版社

TN377

G20

190814

温差电转换及其应用

高 敏 张景韶 编著
[英]罗(D. M. ROWE)



兵器工业出版社

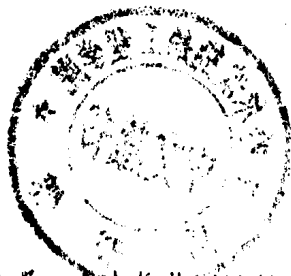
DW89/51
图书在版编目(CIP)数据

温差电转换及其应用/高敏等编著. —北京:兵器工业出版社, 1996

ISBN 7-80038-966-9

I. 温… II. 高… III. 温差电技术 IV. TN377

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 21611 号



兵器工业出版社出版发行

(北京市海淀区车道沟 10 号)

各地新华书店经销

北京怀柔燕文印刷厂印装

*

开本:787×1092 1/32 印张:10.75 字数:233.766 千字

1996 年 8 月第 1 版 1996 年 8 月第 1 次印刷

印数:1—1000 定价:16.00 元

内容简介

本书较系统地论述了温差电转换的原理及其应用。内容包括温差电转换的固体理论,温差电优值及其优化,温差电发电与制冷原理、性能参数、材料以及器件设计、制备工艺和测量技术等,并对常用材料作了详细的论述,还尽可能全面地介绍了温差电转换在各行业中的应用实例。本书主要供从事温差电发电或制冷技术材料、器件研究与制备的科研人员和工程技术人员阅读,对从事温差电技术应用与开发研究的各行业工作者和相关专业的大专院校师生也有很高的参考价值。

序 言

热电现象从发现至今已有 100 多年,但真正把这一物理现象发展为一种有实用意义的能量转换技术与装置则是本世纪 50 年代以来的事。尤其是 70 年代以来,以制冷为主要目的的半导体温差电转换器件逐步实现了产品化、标准化和系列化,它的应用渗透到家电、光电子、微电子、医疗器械等许多领域。在中国,这一行业的兴起尤其引人注目。从 80 年代以来,生产半导体温差制冷器件及应用产品的企业从原来的 20 多家扩展到 100 多家。这一发展的趋势还在继续。为了适应这一新兴行业发展的需要,我们编著了这本书。

现在已有几本较为系统地论述热电现象与技术的外文著作,如约飞的《半导体热电元件与热电制冷》(1956)、高尔德史密特的《热电学的应用》(1960)、罗的《现代热电学》(1983)等,同时每两年左右还出版一本本学科的国际会议文集。这些著作系统而全面地反映了热电学基本原理、材料、器件技术与应用的发展。我们感到,中国的读者群迫切需要一本能较为全面而系统反映热电学全貌的参考书。根据这种考虑,本书的编排注重基础性和实用性,从热电学基本参数及唯象描述出发,介绍与之相关的物理过程,阐述热电材料性能参数与基本输运过程的关系。应当说明的是,由于迄今为止所有性能优异的温差电材料都属于半导体材料的范畴,热电现象的固体物理基础是半导体物理,读者不难找到相关的参考书。因此,本书对理论问题的论述力求简洁,重点突出与温差电特性密切相关的内容,从而为高优值温差电材料的选择和设计提供依据。近年来热电技术蓬勃发展的驱动力是应用需求,而应用前景很

大程度上取决于器件性能。本书用较大篇幅论述目前常用材料和器件的特点、制备工艺、特性检测等方面内容,并注意介绍近年来为提高性能而发展的新材料、新技术及其初步结果。在应用方面,则尽可能全面概述温差电发电及制冷技术在各个行业,包括军事、航天、民用等各方面的应用实例,希望对读者开发产品有所启发。对具体应用产品的结构与设计原则则着墨不多,因为这是属于另一个专业,即热学设计与技术的内容。发电和制冷是热电现象的互逆过程,近年来都有重要的应用。因此,本书的论述是两者并重,这样也更有利于全面反映热电学的现状。

关于科学术语,我们尽可能选用符合国际标准或习惯的名词和符号。对那些具有多种叫法的概念,我们则选用与目前国际温差电领域相一致的提法。例如,塞贝克系数,在一般半导体物理学的著作中常被称为“塞贝克电动势”或“温差电动势”,而目前国际温差电学界规定使用“塞贝克系数”,因此,本书就采用这一术语。类似地,即使在温差电领域内,也有一些同一概念多种等效表达的现象。例如“温差电”,有时称为“热电”,本书对此未加区别,同等使用,尽管在使用时,我们倾向于当着重强调温差与电之间的现象和关系时,采用“温差电”,而当强调热能和电能的相互转换时,倾向于使用“热电”这一表述。根据器件的材料特点,热电器件还被称之为“半导体温差电器件”,而在制冷时称为“半导体制冷器”显得更为直观。读者应注意到这些不同表达所指的是同一物理概念。

本书是中英两国学者在实施学术合作计划项目过程的产物。作者首先对支持该项目的英国文化委员会(British Council)表示由衷的感谢。没有这一合作立项,本书不可能问世。项目管理官员戴维森(M. Davidson)和奥沙利文

(O'Sullivan)两先生对本书给予很大的关注。昆明物理所所长、中国工程科学院院士苏君红先生对本书的出版给予了具体的支持和帮助;昆明物理所原所长岳太平先生给予了热情的鼓励和支持;王应中、姜炜波先生协助描绘及整理图稿;吴一岗先生,张雪霏小姐协助英文参考资料整理和打印;昆明物理所姜烈汉、魏耕荣、张俊安、李绍莲等同事对作者给予热情帮助和支持。作者在此一并表示衷心的感谢。

作 者

1994. 8

重要符号表

A : 截面积	Q : 热量
e : 电子电荷量	Q_c : 制冷
E : 电场	Q_{cmax} : 最大制冷量
E_F : 费米能级	r : 曲率半径
E_g : 禁带宽度	R : 电阻
h : 普朗克常数	R_H : 霍尔系数
I : 电流	s : 散射参数
i : 电流密度	T : 温度
k : 导热系数	ΔT : 温差
k_B : 玻尔兹曼常数	ΔT_{max} : 最大温差
k : 波矢	V : 电压
l : 长度	v : 速度
l : 平均自由程	v_s : 声子速度
M : 质量	w : 热流密度
m^* : 有效质量	z : 材料温差电优值
m_0 : 静止质量	Z : 器件温差电优值
n : 载流子浓度	α : 赛贝克系数
N : 阿弗加德罗常数	β : 汤姆逊系数
N_i : 离化杂质浓度	E : 声子能量
N_d : 声子振动模式数目	ϵ : 介电常数
P : 电功率	E : 电场强度
q : 热流	ϕ : 发电效率

$\mathcal{L}$: 劳伦兹常数

σ : 电导率

ρ : 电阻率

ρ_d : 密度

λ : 热导率

π : 珀尔帖系数

η : 制冷效率, 简约载流子能量

ξ : 简约费米能级

ξ_g : 简约禁带宽度

τ : 弛豫时间

μ : 迁移率

Δ : 形变势常数

目 录

第一章 引言:历史的回顾.....	(1)
第二章 基本效应和定义	(7)
2.1 温差电效应.....	(7)
2.2 温差电器件的主要性能参数.....	(12)
2.2.1 制冷器的性能参数.....	(13)
2.2.2 发电器的性能参数.....	(17)
2.3 温差电优值.....	(19)
参考文献	(22)
第三章 与温差电参数相关的固体理论	(24)
3.1 基本概念.....	(24)
3.1.1 载流子.....	(25)
3.1.2 声子.....	(27)
3.2 载流子的输运特性.....	(29)
3.2.1 温差电输运系数.....	(29)
3.2.2 载流子的散射机构.....	(34)
3.3 固体中的热传导.....	(41)
3.3.1 晶格热传导.....	(41)
3.3.2 载流子的热导率.....	(51)
3.4 曳引效应.....	(53)
参考文献	(56)
第四章 温差电优值及其最佳化	(59)
4.1 温差电优值的微观表达.....	(59)

4.1.1	玻尔兹曼统计	(59)
4.1.2	费米-狄拉克统计	(60)
4.2	最佳掺杂浓度	(62)
4.3	材料参数的优选	(67)
4.3.1	原子量和熔点	(68)
4.3.2	固溶体合金	(70)
4.3.3	微晶结构	(73)
4.4	复杂能带结构	(75)
4.4.1	少数载流子的影响	(75)
4.4.2	能带结构的影响	(78)
4.4.3	混合散射	(79)
4.4.4	简单的双带模型	(83)
4.5	优值的上限	(87)
4.5.1	金属的优值上限	(87)
4.5.2	半导体的优值上限	(88)
4.5.3	较低温区的优值上限	(92)
4.6	寻找高优值半导体温差电材料的方法	(94)
4.6.1	传统方法	(95)
4.6.2	非传统方法	(97)
	参考文献	(100)
第五章	温差电参数测量技术	(103)
5.1	材料特性测量技术	(104)
5.1.1	电阻率	(104)
5.1.2	塞贝克系数	(109)
5.1.3	热导率	(115)
5.1.4	霍尔系数	(127)
5.1.5	温差电优值	(132)

5.2	器件性能的测量	(137)
5.2.1	器件电阻的测量	(137)
5.2.2	接触电阻和接触热阻	(140)
5.2.3	器件性能参数	(144)
5.2.4	可靠性研究	(151)
	参考文献	(154)
第六章	温差电材料	(158)
6.1	Bi_2Te_3 化合物	(159)
6.2	Bi_2Te_3 固溶体合金	(168)
6.3	PbTe 及其合金	(175)
6.4	SiGe 合金	(181)
6.5	开发中的材料	(190)
6.5.1	Bi-Sb 合金	(191)
6.5.2	硒化物	(193)
6.5.3	金属硅化物	(193)
6.5.4	稀土硫化物	(195)
6.5.5	碳化硼	(196)
6.6	材料制备	(196)
6.6.1	熔体生长法	(197)
6.6.2	粉末冶金法	(204)
6.6.3	气相生长法	(209)
	参考文献	(211)
第七章	温差电制冷器	(215)
7.1	温差电偶结构	(215)
7.1.1	温差电偶臂的相对尺寸	(216)
7.1.2	温差电偶材料优值的选择	(217)
7.1.3	接触电阻影响	(219)

7.1.4	接触热阻影响	(221)
7.1.5	电流-温差敏感特性	(223)
7.1.6	瞬态特性	(225)
7.2	制冷器结构与计计	(226)
7.2.1	单级器件	(226)
7.2.2	多级制冷器	(229)
7.2.3	大功率制冷器	(233)
7.2.4	微型制冷器	(235)
7.2.5	散热器	(237)
7.2.6	电源	(238)
7.3	制冷器制造工艺	(239)
7.3.1	材料的切割及预处理	(240)
7.3.2	器件的组装焊接	(242)
	参考文献	(247)
第八章	温差发电器	(250)
8.1	温差电偶结构	(250)
8.1.1	分段结构	(250)
8.1.2	密封结构	(253)
8.1.3	接触影响	(255)
8.2	发电器构造	(261)
8.2.1	热源	(261)
8.2.2	发电器结构	(264)
8.2.3	提高发电器的质量比功率	(268)
8.2.4	放射性屏蔽	(270)
8.2.5	直流-直流转换器	(271)
	参考文献	(272)
第九章	温差电转换效应的应用	(276)

9.1	温差电发电机	(278)
9.1.1	使用普通燃料或利用余热热源	(278)
9.1.2	太阳能和地热能热源	(283)
9.1.3	放射性同位素热源(RTG)	(285)
9.2	温差电制冷	(296)
9.2.1	温差电制冷的特点	(296)
9.2.2	冷藏箱与空调器	(298)
9.2.3	其它消费类电子产品	(304)
9.2.4	电子仪器设备	(306)
9.2.5	医疗器械	(310)
9.2.6	组合式电子元件	(311)
9.2.7	温差电制冷器的最新应用	(316)
	参考文献.....	(317)
第十章	结束语	(321)
	参考文献.....	(325)

第一章 导言:历史的回顾

1821年,德国科学家塞贝克(Seebeck)报导了一个有趣的实验结果:当把一个由两种不同导体构成的闭合回路置于指南针附近时,若对该回路的其中一个接头加热,指南针就会发生偏转。当时,塞贝克认为这是一个与磁有关的现象,并企图依此将地球的磁现象归因为赤道和两极之间存在温差。尽管塞贝克当时未能对这个现象做出正确的解释,但这并未妨碍他对许多材料所进行的比较研究,从而为后来的温差电研究打下了基础。在他所研究的众多材料中,有一些就是后来称之为半导体的材料。塞贝克将这些材料按塞贝克系数 α 与电导率 σ 的乘积的大小排列,得到所谓“塞贝克系列”。这个系列与我们今天的温差电系列非常类似。实际上,如果当时塞贝克从他的系列中挑选出第一种材料和最后一种材料构成一只温差电偶,那么就可以实现效率约为3%的热电转换。这个数值已经能与当时效率最高的蒸汽机相比拟。尽管塞贝克错过了这样的机会,也尽管他未能对现象给出正确的解释,但正因为 he 首先观察到并仔细地阐述了这一现象,所以塞贝克是第一个发现温差电现象的人。之所以称为温差电,是因为后来人们认识到指南针的偏转是由于温差使回路产生电流而引起的。

约12年后,法国的珀尔帖(Peltier)发现了另一个相关的现象。他观察到:当电流流过两种不同金属时,接头附近的温度会发生变化。1834年,珀尔帖在法国王宫做了演示,他将一根铋金属棒与一根锑金属棒连接在一起,在接头处挖一个小

洞,滴入水滴,当电流通过这两种金属组成的回路时,水结成了冰。有趣的是,尽管珀尔帖采用了塞贝克效应为实验提供电流,但他并未意识到他的发现的本质以及与塞贝克效应之间的关系。直到 1838 年,珀尔帖现象的本质才由楞次给予了正确的解释。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。他进一步做了实验演示,先在接头处使水冻结成冰,随后改变电流方向,使冰解冻,证明了上述结论。

温差电现象发现之后,人们对此兴趣并不很大,研究进展也比较缓慢。对此,只要回顾一下当时的情况就可以理解,因为那是一个令人振奋的电与磁的年代。奥斯特是先驱者,接踵而来的有安培、拉普拉斯等人,法拉弟的电磁感应定律的发现更使那个电磁世纪达到了顶峰。很显然,温差电现象被那些伟大的发现所淹没。

1850 年后,随热力学的发展,人们的兴趣集中到了所有形式的能量转换上,温差电学这时也因而有了短暂的复苏。1855 年,汤姆逊(Thomson,亦即开尔芬勋爵)发现并建立了塞贝克效应与珀尔帖效应的关系,并预言了第三种温差电现象,即汤姆逊效应的存在。后来他又从实验上证明了该效应。汤姆逊关系的发现对后来的温差电学和热力学发展起到了极大的推动作用。

1885 年,瑞利(Rayleigh)研究了利用温差电现象发电的可能性。他第一个计算了温差发电的效率,不过他的计算并不正确。后来到 1909 年至 1911 年间,德国的阿特克希(Altenkirch)提出了一个令人满意的温差电制冷和发电的理论。该理论指出:较好的温差电材料必须具有较大的塞贝克系数,从而保证有较明显的温差电效应,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。对这几个性质的要求可由一个所谓的温差电优值来描述。其定义为 $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$ 。 α 和 σ 分别为塞贝克系数和电导率, λ 为热导率。

尽管当时人们已对温差电现象及其可能的应用有相当的了解,但可惜的是,研究者们忽略了“塞贝克系列”中的化合物半导体材料。由于当时认为只有金属才是重要的导电材料,所以他们主要的注意力集中在金属及其合金方面。众所周知,根据威德曼-弗兰茨(Wedman-Franze)定律,金属及其合金材料的热导率与电导率之比为常数。因而,要想在减小热导率的同时而增大电导率是根本不可能的。这样,具有最大塞贝克系数的金属就自然被认为是最适合用作温差电转换的材料。然而,绝大多数金属的塞贝克系数很小,仅为约 $10\mu\text{V/K}$,因此相应的发电效率不可能超过 0.6%,有些甚至只有 0.1% 左右。可见,要利用温差发电提供能源是不经济的。对温差电制冷,结论也类似。

人们对温差电现象的再度重视始于本世纪 30 年代,随着固体物理学的发展,尤其是半导体物理的发展,发现半导体材料的塞贝克系数可高于 $100\mu\text{V/K}$ 。1947 年,泰柯斯(Telkes)研制出一台温差发电机,其效率为 5%。此后,原苏联成为了温差电研究的中心,半导体温差电研究一度成为原苏联半导体学界研究的中心内容。1949 年,约飞(Ioffe)院士提出了关于半导体温差电的理论,同时在实际应用方面做了很多工作。1953 年研制出温差电家用冰箱样机,该机箱内温度可比环境温度低 24K,制冷效率约为 20%。同时也研制出利用诸如煤油灯、拖拉机等热量作能源的温差发电装置,并用于边远地区作小功率电源之用。但当时由于半导体材料的电导率远小于金属,以致于热导率与电导率之比大于金属,这样,半导体材