



THERMOELECTRIC
MATERIALS AND DEVICES

热电材料与器件

陈立东 刘睿恒 史迅 著



科学出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

热电材料与器件

陈立东 刘睿恒 史 迅 著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书比较全面地梳理和总结了热电材料与器件研究领域的基础理论和新的发现,同时基于作者过去 20 余年从事热电材料研究所积累的创新科研成果,并结合国内外该领域的研究进展和相关理论,系统阐述了热电材料的多尺度结构设计与性能调控策略,总结了器件设计集成与应用技术的最新研究成果。本书特别注重基本物理效应与高性能热电材料设计合成的融合,并且对该领域的未来发展和挑战提出了作者的基本思考,利于启发读者的创新思维。

本书可供从事热电材料研究以及器件研发的科研人员、研究生和工程技术人员参考学习,也可作为大专院校材料科学与工程、半导体、热工程等专业的教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

热电材料与器件/陈立东,刘睿恒,史迅著. —北京:科学出版社,2018.3
ISBN 978-7-03-056434-4

I. ①热… II. ①陈… ②刘… ③史… III. ①热电转换-功能材料
IV. ①TB34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 017266 号

责任编辑:翁靖一 / 责任校对:韩 杨
责任印制:肖 兴 / 封面设计:耕 者

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>

艺堂印刷(天津)有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2018 年 3 月第一次印刷 印张:13

字数:250 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

热电转换物理效应、热电材料及其应用技术的研究历史悠长。长期以来，热电转换技术主要应用于特种电源、微小型制冷等技术领域，是一个“小众”的研究领域。进入 21 世纪，快速发展的清洁能源、特殊电源、高功率电子器件等技术领域对高效热电转换技术提出了新的、迫切的需求，使得热电材料和热电转换技术开始受到工业界和学术界的广泛关注。

近 20 年来，热电材料科学得到快速发展，特别是热电半导体输运物理机制的深入理解支撑了高性能热电材料的研发，热电性能得到快速提升，同时，器件设计与集成技术也不断完善。在此背景下，陈立东研究员等着手撰写《热电材料与器件》一书，梳理和总结该领域最新研究成果，我为之高兴。该书不仅梳理了热电材料领域的基础知识，而且还涵盖了作者本人在内的研究者们多年来在热电材料设计理论与制备科学、器件设计与集成技术等方面取得的诸多原创性重大成果，形成了有关热电材料与器件较为全面、丰富的知识体系。

该书特别注重基本物理效应与高性能热电材料设计合成的融合，不仅重点阐述了基础理论在材料设计中的应用，而且归纳总结出了性能优化方法的基本策略和创新思路，并且对于相关的科学和技术的发展方向和未来挑战提出了作者的基本思考，有利于开阔眼界、启发读者创新思维的萌生。相信该书的出版，一定能够为从事热电材料研究与器件研发的科研人员和工程技术人员以及在相关专业学习的高等院校师生提供很好的参考价值！

陈立东

2017 年 12 月

前 言

热电能量直接转换的第一个物理效应——泽贝克效应(Seebeck effect)于 1821 年被发现,这是一个由温差产生热电势的温差发电效应。此后经过 30 余年,佩尔捷效应和汤姆孙效应先后被发现,三者构成了描述热电能量直接转换物理效应的完整体系。汤姆孙基于热力学理论建立了三种热电效应间的关联性,构筑了热电能量相互转换的热力学基础理论。然而,直到 20 世纪 50 年代,热电发电与制冷技术才开始获得实际应用,主要是受限于人们一直没有找到高性能热电材料。20 世纪 50 年代,得益于半导体理论的建立及其在热电材料开发中的成功应用,半导体热电材料的性能获得较大幅度提升, Bi_2Te_3 、 PbTe 、 SiGe 等多种体系的无量纲热电优值 ZT 达到或接近 1.0。此后的半个多世纪,热电转换技术在空间电源、局域制冷等技术领域一直发挥着不可替代的作用。

当今,化石能源短缺和环境污染问题凸显,能源的多元化和高效多级利用成为系统解决能源与环境问题的一个重要技术途径。热电转换技术作为一种绿色能源技术和环保型制冷技术受到工业界和学术界越来越广泛的关注。例如,工业余热的高效多级利用、环境能量回收、特种电源等技术的发展对分散型、低能量密度热能高效转换新技术的开发提出了迫切需求。同时,电子信息、新能源汽车等现代产业的发展对微小空间高效快速温控、局域高热流密度主动热控等技术的需求日益扩大。热电发电和热电制冷技术,由于其不可替代的灵活性、多样性、可靠性等优势 and 特点,作为支撑诸多现代产业的关键技术正受到前所未有的期待。自 20 世纪 90 年代以来,热电材料科学得到长足的发展,特别是对热电半导体输运物理机制的深入理解、新的热电材料设计理论的提出、热电材料多尺度结构调控方法和制备技术的快速发展等,推动了高性能热电材料的研发, ZT 值突破了徘徊几十年的 1.0 的瓶颈,热电材料科学和热电转换技术的内涵也得到了拓展和丰富。

作者过去 20 余年一直从事热电材料与器件的研究,有幸与诸多同仁一起经历着热电材料科学的高速发展期。本书试图较全面地梳理和总结热电材料与器件技术领域的最新研究成果,特别关注近 20 年来发展起来的热电材料设计新理论、合成新方法、器件集成新技术,并将热电材料的基础理论与材料研究和技术开发有机地融合起来,阐述热电材料的多尺度结构设计与性能调控的策略与方法,向读者提供热电材料和器件的研发策略。

本书按照基础物理知识、材料制备、器件技术的次序展开,试图对热电材料基础科学问题和器件关键技术问题进行全面覆盖。第 1 章至第 3 章讲述热电转换

基本原理、热电材料性能优化策略和热电输运性能的测量等基础知识，借鉴已有的资料和最新研究成果，试图在融合经典半导体物理和热电输运新效应的基础上，阐述热电材料设计的策略和方法。热电材料物理性质的精确测量一直是该领域面临的一个技术难题，第3章，除了介绍热电材料关键物理性质的测量原理和方法外，还特别关注测量误差的分析，并讲述了低维材料热电性能的测量新方法。第4章至第6章，分别讲述典型热电材料体系及其性能优化、低维结构及纳米复合热电材料、导电聚合物及其纳米复合热电材料的合成、结构与性能调控，努力浓缩最新的研究成果，阐述热电材料的多尺度结构调控与制备科学。第7章涉及电器件设计集成与应用，特别关注高效率、高可靠器件的设计原理与制造关键技术，并展望热电转换技术的未来发展。

本书基本素材主要取自作者研究团队多年来的创新研究成果，同时汇聚了国内外热电材料和器件研究的论文和专利，在撰写过程中得到了许多国内同行的鼓励 and 大力支持。在本书成稿之际，衷心感谢各位同仁的帮助和本组所有研究生、博士后和老师对研究工作所做的贡献！特别感谢曾华荣、仇鹏飞、宋君强、宗鹏安、姚琴、瞿三寅、柏胜强、张骐昊、廖锦城、郑珊等在本书编著过程中所做的大量图片处理、文献查找和文字校对等工作！

限于作者水平和精力，书中难免存在不足和疏漏，恳请广大读者和同行专家批评指正。

陈立东 刘睿恒 史 迅

2017年12月

目 录

序

前言

第 1 章 热电转换基本原理	1
1.1 引言	1
1.2 热电转换物理效应	1
1.2.1 泽贝克效应	1
1.2.2 佩尔捷效应	3
1.2.3 汤姆孙效应	4
1.2.4 热电效应间的关系	5
1.3 热电转换效率与热电材料性能优值	6
1.3.1 热电发电器件性能参数	7
1.3.2 热电制冷器件性能参数	11
参考文献	15
第 2 章 热电材料性能优化策略	16
2.1 引言	16
2.2 热电输运基础理论	17
2.2.1 载流子输运的能带模型	17
2.2.2 载流子的散射	21
2.2.3 固体材料中的热传导与声子散射	22
2.2.4 β 因子与优异热电材料的基本特征	26
2.3 热电材料性能优化典型策略	27
2.3.1 多能带简并	27
2.3.2 电子共振态	29
2.3.3 合金固溶	29
2.3.4 声子共振散射	31
2.3.5 类液态效应	32
2.4 纳米结构热电输运理论与纳米热电材料	34
2.4.1 纳米尺度的电输运	34

2.4.2	纳米尺度的热输运	37
2.4.3	纳米晶与纳米复合热电材料	38
	参考文献	39
第 3 章	热电输运性能的测量	43
3.1	引言	43
3.2	块体材料热电性能测量	43
3.2.1	电导率	43
3.2.2	泽贝克系数	44
3.2.3	热导率	46
3.3	薄膜材料热电性能测量	51
3.3.1	薄膜材料热导率测量	51
3.3.2	薄膜材料电阻率测量	54
3.3.3	薄膜材料泽贝克系数测量	55
3.3.4	纳米线电导率和泽贝克系数测量	58
3.3.5	纳米线热导率测量	60
3.4	总结	62
	参考文献	62
第 4 章	典型热电材料体系及其性能优化	65
4.1	引言	65
4.2	Bi_2Te_3 基合金	66
4.3	PbX ($\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) 化合物	70
4.4	硅基热电材料	75
4.4.1	SiGe 合金	75
4.4.2	Mg_2X ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$)	78
4.4.3	高锰硅化合物	80
4.4.4	$\beta\text{-FeSi}_2$	82
4.5	笼状结构化合物	85
4.5.1	方钴矿与填充方钴矿	85
4.5.2	笼合物	90
4.6	快离子导体热电材料	92
4.7	氧化物热电材料	95
4.8	其他新兴热电材料体系	97
4.8.1	半 Heusler 合金	97
4.8.2	类金刚石结构化合物	100
	参考文献	103

第5章 低维结构及纳米复合热电材料	110
5.1 引言	110
5.2 超晶格薄膜热电材料的制备与性能	110
5.2.1 超晶格热电薄膜的制备	110
5.2.2 超晶格结构的声子输运特征与热导率	112
5.2.3 超晶格的载流子输运特征与电性能	114
5.3 纳米晶热电薄膜材料的制备与性能	117
5.4 热电材料纳米线的制备与结构调控	119
5.5 热电材料纳米粉体的制备	120
5.6 纳米复合热电材料的制备与结构调控	125
5.7 典型纳米复合热电材料的结构调控与性能优化	126
5.7.1 CoSb ₃ 基方钴矿纳米复合材料	126
5.7.2 PbTe基材料的多尺度结构调控	128
5.8 总结	129
参考文献	129
第6章 导电聚合物及其纳米复合热电材料	137
6.1 引言	137
6.2 导电聚合物及其纳米复合材料的热电性能调控	137
6.2.1 导电聚合物热电性能概述	137
6.2.2 掺杂程度调节	141
6.2.3 聚合物分子链有序化	142
6.2.4 有机/无机界面效应	146
6.2.5 电荷迁移架桥	149
6.2.6 纳米插层超晶格结构	150
6.3 导电聚合物基纳米复合热电材料的制备方法	153
6.3.1 粉体混合法	153
6.3.2 溶液介质混合法	153
6.3.3 原位聚合法	155
6.3.4 层层自组装法	157
6.4 总结	158
参考文献	159
第7章 热电器件设计集成与应用	163
7.1 引言	163
7.2 热电器件基本结构与制备方法	163
7.2.1 热电器件基本结构与工作原理	163

7.2.2 热电器件的典型制造工艺	165
7.3 热电器件设计与评价	168
7.3.1 器件设计原理与方法	168
7.3.2 单级/多段器件结构设计	170
7.3.3 器件评价方法	173
7.4 界面设计与连接技术	176
7.4.1 电极材料的选择与电极连接技术	176
7.4.2 热电材料/电极过渡层与界面结构	178
7.4.3 界面电阻和界面热阻的测量	180
7.5 微型热电器件的设计与集成	182
7.5.1 微型器件基本结构与制造技术	182
7.5.2 微型热电器件性能与优化方法	183
7.6 器件应用与服役性能	185
7.7 挑战与展望	186
参考文献	186
关键词索引	190

第 1 章 热电转换基本原理

1.1 引言

热电能量直接转换的第一个物理效应——泽贝克效应* (Seebeck effect) 于 1821 年被发现, 这是一个由温差产生热电势的温差发电效应。此后经过 30 多年, 佩尔捷效应* (Peltier effect) 和汤姆孙效应* (Thomson effect) 先后被发现, 三者构成了描述热电能量直接转换物理效应的完整体系^[1-3]。尽管泽贝克效应与佩尔捷效应的发现均涉及由两种不同导体组成的回路并且均发生在不同导体的接点处, 但它们都不是界面效应, 后来发展起来的固体物理学告诉我们, 包括汤姆孙效应在内的三个热电基础物理效应均起源于导体中的载流子所携带能量的差异。

汤姆孙基于热力学理论建立了三种热电效应间的关联性, 构筑了热电能量相互转换的热力学基础理论^[3]。汤姆孙理论向人们揭示, 具有正负泽贝克系数的两种导体构成的回路(热电偶)是一种热引擎, 它可以利用温差发电, 也可以利用电流泵浦热能或制冷。然而, 由于可逆的热电效应总伴随着不可逆的焦耳热效应和热传导, 使热电能量转换效率难以提高, 热电偶除了测量温度的应用外, 作为热引擎并没有实现实际应用, 在相当长的一段时期, 热引擎的设计也没有一个系统的理论来指导。直到 1911 年, Altenkirch 第一次分析了热电能量转换效率与构成热电臂材料间物理参数(泽贝克系数、电导率、热导率)之间的关系^[4], 指出提高转换效率必须提高构成热电臂导体材料的泽贝克系数的绝对值和电导率, 同时还需要降低两种导体的热导率, 基本形成了今天我们用以判断热电材料性能的重要判据——热电优值 Z (figure of merit) 或无量纲热电优值 ZT (dimensionless figure of merit) 的基础框架。

本章简要阐述热电转换物理效应与基本原理及热电能量转换效率与材料物理性质的关系。

1.2 热电转换物理效应

1.2.1 泽贝克效应

固体材料中热能直接转换为电能的物理现象首先由德国科学家 Thomas Johann Seebeck 于 1821 年发现, 称为泽贝克效应, 在此后的二三十年间, 科学家

* 全国科学技术名词审定委员会审定正式公布的专业术语。

们又先后发现佩尔捷效应和汤姆孙效应，这三种物理效应和热焦耳效应构成了描述和解析热电能量转换过程的物理基础。

Thomas Johann Seebeck 在实验中，将两条不同的金属导线首尾相连形成回路，当对其中一个结加热、另一个结保持低温状态时，发现在回路周围产生了磁场，如图 1-1 (a) 所示。他当时认为产生磁场的原因是温度梯度导致金属被磁化，因此称为热磁效应 (thermomagnetism)。但随后不久，于 1823 年，该现象的物理解释被 Hans Christian Oersted 的实验更正。Oersted 的实验发现，这种现象起因于温度梯度在不同材料的节点间形成了一个电势差 V_{ab} ，从而产生了回路电流而导致导线周围产生磁场，据此提出热电效应 (thermoelectricity) 的概念。但该现象是由泽贝克首先发现而被命名为泽贝克效应。

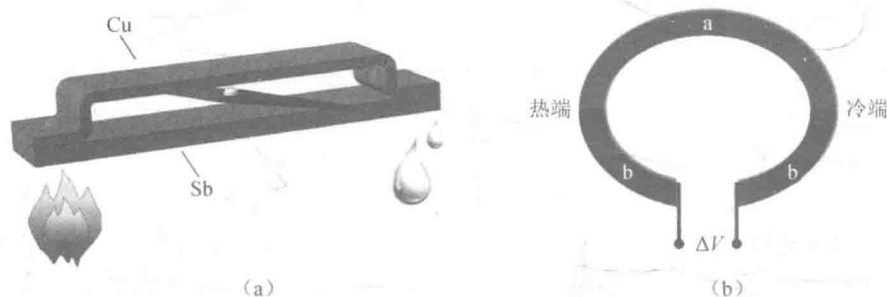


图 1-1 泽贝克效应

如图 1-1 (b) 所示，两种不同的导体材料 a 和 b 连接时，如果两个接头具有不同温度，其中冷端温度为 T ，热端温度为 $T+\Delta T$ ，在导体 b 的两个自由端（保持相同温度）间可以测量回路中产生的电势差 V_{ab} ， V_{ab} 可由式 (1-1) 来表达。

$$V_{ab} = S_{ab} \Delta T \quad (1-1)$$

式中， S_{ab} 为两种导体材料的相对泽贝克系数 (differential Seebeck coefficient)， $\mu\text{V/K}$ ；电势差 V_{ab} 具有方向性，取决于构成回路的两种材料本身的特性和温度梯度的方向。规定当热电效应产生的电流在导体 a 内从高温端向低温端流动时 S_{ab} 定义为正。泽贝克系数也可称为温差电动势率 (thermoelectric power 或 thermal EMF coefficient)。

泽贝克效应的成因可通过温度梯度下导体内电荷分布的变化作简单解释。如图 1-2 所示，以 p 型半导体（空穴为多数载流子）为例，当材料处于均匀温度场时，其内部载流子的分布（浓度、能量和速度）是均匀的，材料整体处于电中性。当导体的两端存在温差时，热端（温度 $T+\Delta T$ ）的空穴比冷端（温度 T ）的空穴获得更高的能量 ($E+\Delta E$)，在热端形成更多的空穴，由于空穴浓度差导致其从热端向冷端扩散并在冷端堆积，形成材料内部电荷浓度的不均匀分布，从而在材料内部形成空间电场或电势差，同时在该电势差作用下产生一个反向漂移电荷流，当

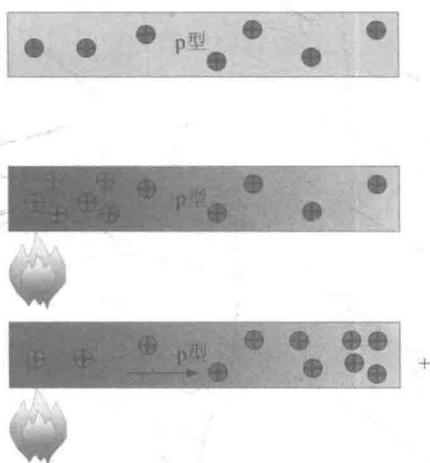


图 1-2 泽贝克效应原理示意图

热运动的电荷扩散流与内部电场产生的漂移电荷流相等时达到动态平衡，半导体两端形成稳定的温差电动势 V 。

对于以上描述的温差电动势形成过程，可以定义材料在温度 T 的绝对泽贝克系数 (S) 为

$$S = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{V}{\Delta T} \quad (1-2)$$

图 1-1 (b) 回路中测量的相对泽贝克系数 S_{ab} 与 a、b 材料的绝对泽贝克系数 (S_a 、 S_b) 间存在如下关系：

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (1-3)$$

绝对泽贝克系数与温度场方向无关，只与材料本身的性质有关。p 型半导体中载流子是空穴，由于其热端空穴的浓度较高，空穴从高温端向低温端扩散，形成从高温端指向低温端的温差电动势，根据式 (1-1) ~ 式 (1-3) 的定义和规定，绝对泽贝克系数为正。相应地，n 型半导体的温差电动势的方向是从低温端指向高温端的，绝对泽贝克系数为负。通常情况下，金属的泽贝克系数都很小，只有几微伏每开 ($\mu\text{V}/\text{K}$)，而半导体材料泽贝克系数可达到几十到几百微伏每开 ($\mu\text{V}/\text{K}$)。

1.2.2 佩尔捷效应

佩尔捷效应是泽贝克效应的逆过程，是用电能直接泵浦热能的现象。当在由两个不同导体连通的回路中通电流时，除了由电阻损耗产生焦耳热外，在两个接头处会分别放出和吸收热量 (图 1-3)。这个效应由法国科学家 J. C. A. Peltier 于 1834 年首先发现，因此称为佩尔捷效应。他将铋 (Bi) 和锑 (Sb) 两种金属线相连接并在此回路中通电流后发现，两种金属接头处变冷使水滴结冰，如果改变电流方向则接头变热，冰被融化 [图 1-3 (a)]。

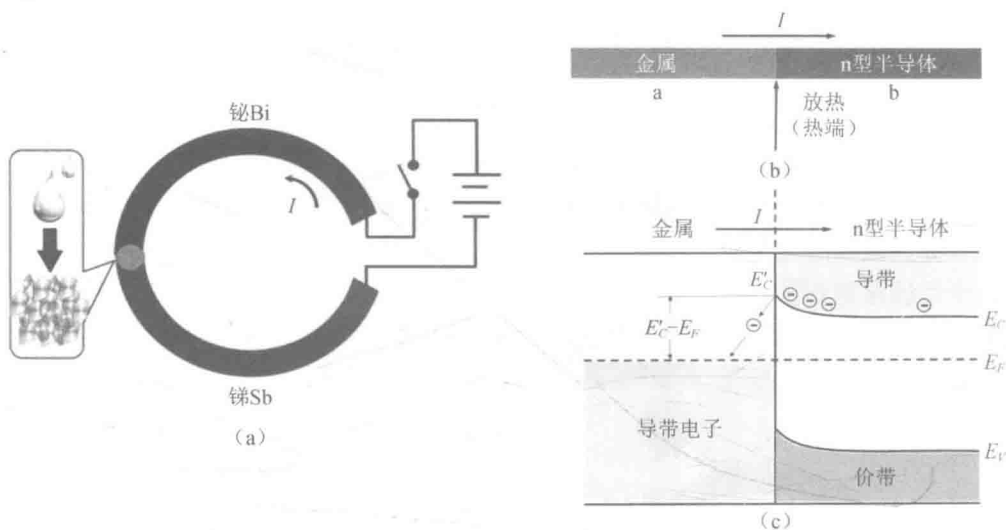


图 1-3 佩尔捷效应与机理示意图

如图 1-3 (c) 所示，当电子在电场作用下从能级高的导体流向能级低的导体（对于金属-n 型半导体连接体系，电子从 n 型半导体流向金属）时，该电子在界面势垒处向下跃迁，在宏观上表现为放热；当电子从能级低的导体流向能级高的导体时，则会吸收一定热量向上跃迁，表现为吸热效应。实验表明，单位时间吸收或者放出的热量与电流强度成正比，因此，当电流从 a 流向 b 时在 a-b 接头处单位时间释放（或吸收）的热量可表示为

$$dQ / dt = \pi_{ab} I \tag{1-4}$$

式中， π_{ab} 为电流从 a 流向 b 的相对佩尔捷系数（differential Peltier coefficient），单位为 V； t 为时间； I 为导体中通过的电流。当电流从金属流向 p 型材料（电子从能级低的导体流向能级高的导体）时表现为吸热，相对佩尔捷系数为负；如果电流反转，佩尔捷系数也相应发生正负反转从而具有方向性，即

$$\pi_{ab} = - \pi_{ba} \tag{1-5}$$

与泽贝克系数相同，接点的相对佩尔捷系数与构成接点的两种材料的绝对佩尔捷系数间存在如下关系：

$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b \tag{1-6}$$

由此可见，基于佩尔捷效应可以实现热电制冷或泵浦热量。

1.2.3 汤姆孙效应

泽贝克效应与佩尔捷效应的发现均涉及由两种不同金属组成的回路并且均发生在不同导体的接点处，但它们都不是界面效应，运用我们现在的知识知道它们

都起源于构成接点的两种导体的体性能,即均起源于不同导体中电子所携带能量的不同。热电效应间的关联性起初并未被人们认识到,直到1855年英国科学家汤姆孙(William Thomson,后来成为Lord Kelvin,即开尔文勋爵)开始关注到热电效应间存在关联,他运用热力学理论解析泽贝克效应和佩尔捷效应的关联性,进而提出在均质导体材料中必然存在第三种效应,即当电流流过一个存在温度梯度的均匀导体时,在这段导体上除了发生不可逆的焦耳热外,还会产生可逆热量的吸收或放出。这种效应于1867年被后人的实验证实,称为汤姆孙效应。

当沿电流方向上导体的温差为 ΔT 时,则在这段导体上单位时间释放(或吸收)的热量可表示为

$$dQ/dt = \beta \Delta T I \quad (1-7)$$

式中, β 为汤姆孙系数,单位为V/K。当电流方向与温度梯度方向一致时,若导体吸热,则汤姆孙系数为正,反之为负。由于该表达式与材料比热的定义非常接近,因此汤姆孙形象地称 β 为“电流的比热”,汤姆孙效应的根源与佩尔捷效应相似,不同之处在于佩尔捷效应中的电势差由两种导体中不同载流子的势能差所引起,而汤姆孙效应中的势能差则是由同个导体中的载流子温度梯度所引起。与前两种效应相比较,汤姆孙效应在热电转换过程中对能量转换产生的贡献很微小,因此在热电器件设计及能量转换分析中常常被忽略。

1.2.4 热电效应间的关系

泽贝克效应、佩尔捷效应和汤姆孙效应均是导体的本征性质,并且存在相互关联性。汤姆孙运用热力学理论给出这三个参数的关系式:

$$\pi_{ab} = S_{ab} T \quad (1-8)$$

$$\beta_a - \beta_b = T dS_{ab}/dT \quad (1-9)$$

式(1-8)称为开尔文关系,最早由平衡热力学理论近似求出^[3],其严格推导需要从非可逆热力学理论求解^[5]。迄今,对众多的金属和半导体材料的实验研究证实了上述两个方程的正确性。对于单一导体,式(1-9)可改写为

$$\beta = T dS/dT \quad (1-10)$$

式(1-8)和式(1-9)中的泽贝克系数和佩尔捷系数都是两种导体的相对值,根据式(1-3)和式(1-6)可知,如果回路中一种材料的泽贝克系数(或佩尔捷系数)为零,另一种材料的绝对泽贝克系数(或佩尔捷系数)便可通过测量回路的相对泽贝克系数(或相对佩尔捷系数)获得。

超导体在其超导状态下不产生温差电动势,泽贝克系数为零。在泽贝克系数的标定中,以金属铅与低温超导体构成的电偶回路中测量得到的相对泽贝克系数

标定为铅的绝对泽贝克系数，其他材料的泽贝克系数便与铅构成电偶回路来测量标定。佩尔捷系数在实验上很难测量，可以根据测量的泽贝克系数和开尔文关系求出材料的佩尔捷系数。另外，由式 (1-10) 可以进一步推导出关系式：

$$S = \int_0^T \frac{\beta}{T} dT \quad (1-11)$$

由此可以看出，汤姆孙效应只是在一种导体内的自发泽贝克效应，虽然宏观热电效应表现在接头处，但整个效应的作用过程贯穿材料本身，因此，它们不是表面和界面效应，而是体效应。目前没有高温下的超导材料，所以在泽贝克系数标定测量中，只要测量低温泽贝克系数，然后测量高温汤姆孙系数便可依据式 (1-11) 实现高温泽贝克系数的标定^[6,7]。

1.3 热电转换效率与热电材料性能优值

热电转换器件一般由 n 型 (n type) 和 p 型 (p type) 的热电材料通过热并联、电串联的形式构成，其中一个 n 型热电偶臂和 p 型热电偶臂构成的 π 形 (π shape) 元件为热电器件的最基本结构，多个 π 形元件串联或并联构成热电组件 (thermoelectric module)。热电器件的发电和制冷的工作原理如图 1-4 所示。

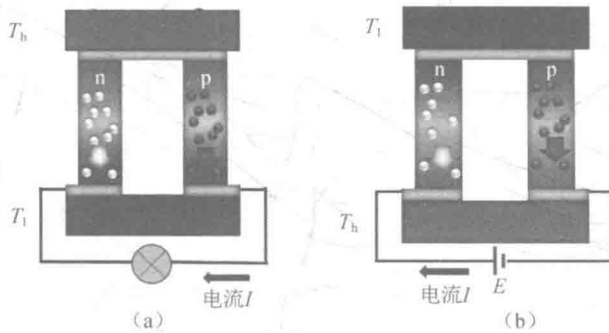


图 1-4 热电发热器件 (a) 和制冷 (b) 的示意图

根据工作环境及用途的不同，热电器件可以设计成很多种构型，如平板型器件、级联叠堆器件、薄膜型器件、环型器件等。其中，平板型器件是最为典型的热电器件，被广泛应用于各种发电或者制冷应用中，其基本构型如图 1-5 所示。本章将以平板式器件为基本构型，描述器件在发电和制冷过程中的热能转换与器件结构和材料热电性能参数间的关联性。在分析过程中，材料的物理参数均视为不随温度变化的常数，以便获得器件性能与材料物理参数间的简洁关系，并且假定器件中热流单向流动，即热流从高温端通过器件的 p 型热电臂和 n 型热电臂流

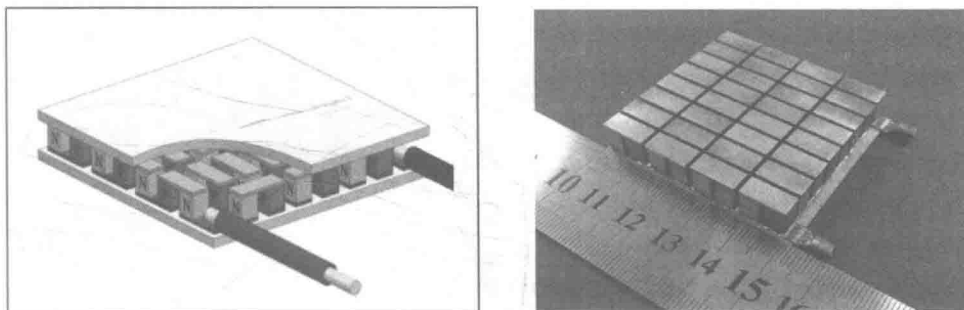


图 1-5 平板式热电器件结构图与实物照片

向低温端，热电臂与周边的热交换为零，另外也假定热电器件高温端和低温端与外界的热交换不存在热阻。实际材料的物理参数（热导率、电导率、泽贝克系数等）往往是随温度变化的，并且器件与外界的热交换也不是本章中所假定的那样单向和理想，对于实际材料体系及实际结构器件的性能预测与设计将在第 7 章中详述。

1.3.1 热电发电器件性能参数

1. 发电效率 η

当热电发电器件两端在温差存在的情况下，即可发电带动负载工作。而能量转换效率是评价热电发电器件性能的最重要指标。对图 1-6 中 π 形热电元件的泽贝克发电过程，设定器件在工作过程高温端和低温端温度分别为 T_h 和 T_l ，其热电转换效率定义为

$$\eta = \frac{P}{Q_h} \quad (1-12)$$

式中， η 为发电效率； P 为输出到负载上的功率； Q_h 为热端的吸热量。暂不考虑器件界面处的热阻和电阻及单臂材料内的汤姆孙发热，此时若视该器件为一个封闭体系，即所有提供给该体系的净热量必须从高温端通过材料单向地向低温端传导，不计侧面散热损失，则该体系从高温端向低温端传导的总热量为热传导 $K(T_h - T_l)$ 和佩尔捷热泵传导 $\pi_{np}I$ 之和（其中， K 为器件两电偶臂的总热导； I 为回路中电流， π_{np} 为 n、p 热电臂的总佩尔捷系数），其值应与该封闭体系的热端吸热量 Q_h 和自身焦耳发热热量 $\frac{1}{2}I^2R$ 之和相等^[7]（ R 为器件两电偶臂的总电阻，考虑到总焦耳发热热量 I^2R 只有一半传递到热端，另一半传递到冷端），因此有

$$\pi_{np}I + K(T_h - T_l) = Q_h + \frac{1}{2}I^2R \quad (1-13)$$