

温差电效应及其应用

戴岩伟 戴晓明



金属和半导体中存在电位差时产生电流，存在温差时产生热流。从电子论的观点来看，不论电流还是热流都与电子运动有关，故电位差、温度差、电流、热流之间会存在交叉关系，这就构成了温差电效应，又称热电效应。

下面我们首先看一下三种温差电效应现象，即塞贝克效应、珀耳帖效应和汤姆孙效应（包括磁场对每个效应的影响）。

塞贝克效应 如果两种不同导体连接成回路，且两接头的温度 T_1 和 T_2 不同时，则回路中产生电动势，会有电流出现。此现象是 T. J. 塞贝克在 1821 年发现的。温差电动势与两接头的温度势及两种材料的性质有关，可用温差电动势率 S_{12} ，即单位温差产生的电动势来描述这一效应

$$S_{12} = \frac{d\Theta_{12}}{dT},$$

式中 Θ_{12} 为温差电动势。

珀耳帖效应 当有电流通过不同导体组成的回路时，除产生不可逆的焦耳热外，不同导体的接头处还会随着电流方向的不同会分别出现吸热、放热现象。这是 J. C. A. 珀耳帖在 1834 年发现的。如果电流由导体 1 流向导体 2，则单位时间内接头处单位面积吸收的热量 dQ_{Π}/dt 与通过接头处的电流密度成正比

$$\frac{dQ_{\Pi}}{dt} = \Pi_{12}J,$$

式中 Π_{12} 称为珀耳帖系数，与接头处材料的性质及温度有关。这一效应是可逆的，如果电流方向反过来，吸热便转变成放热。

汤姆孙效应 1856 年 W. 汤姆孙（即开尔文）用热力学分析上述两种温差电效应时指出，还应有第三种温差电效应存在。后来有人在实验上发现，如果在存在温度梯度的均匀导体中通有电流时，导体中除产生不可逆的焦耳热外，还要吸收或放出一定热量，这一现象定名为汤姆孙效应。在单位时间和单位体积内吸收或放出的热量 dQ/dt 与电流密度 j 及温度梯度 dT/dl 成正比

$$\frac{dQ}{dt} = -\mu_L j \frac{dT}{dl},$$

式中 μ_L 称为汤姆孙系数，与材料的性质有关。这三种温差电效应都是可逆的。汤姆孙用热力学得出上述三种热电效应的输运系数之间存在如下关系

$$\mu_{L1} - \mu_{L2} = -T \frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi_{12}}{T} \right) = -T \frac{d^2 \Theta_{12}}{dT^2},$$

$$\Pi_{12} = S_{12} T = T \frac{d\Theta_{12}}{dT}.$$

这称为第一和第二汤姆孙关系式，为实验所证实。

下面我们简单介绍一下温差电效应在有关方面的一些应用。半导体中的温差电效应要比金属导体中显著。如金属中温差电动势率约为每摄氏度 $0 \sim 10$ 微伏之间，在半导体中常为每摄氏度几百微伏，甚至达到几毫伏 / 摄氏度。因此金属中的塞贝克效应主要用于温差电偶（用作温度计）；而半导体可用于温差发电；珀耳帖效应可用于制冷。

热电偶温度计

把两种不同的金属两端彼此焊接组成闭合回路，若两接点的温度不同，回路中就产生温差电动势。这两种金属的组合叫热电偶。温差电动势的大小除和组成的热电偶材料有关外，还决定于两接点的温度差。将一端的温度 T_0 固定（称为冷端，实验中利用冰水混合物），另一端的温度 T 改变（称为热端），温差电动势亦随之改变。电动势和温差的关系较复杂，其第一级近似式为

$$\varepsilon = \alpha (T - T_0)$$

式中 α 称为热电偶的温差电系数，其大小取决于组成热电偶的材料。

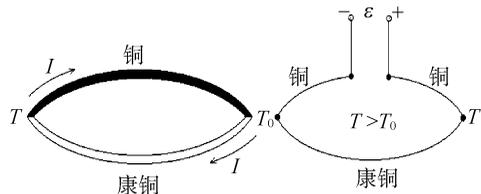


图 1 热电偶示意图

热电偶可用电测量温度。用一只已知 α 值的热电偶，一端温度固定不变，另一端与待测物体接触，

再用电位差计测出热电偶回路的电动势，就可求出待测温度。这样就构成了温差电偶温度计。这种温度计测温范围很广，可在 $-200\sim 2000^{\circ}\text{C}$ 范围内使用，从液态空气的低温到炼钢炉中的高温均可用温差电偶测定。例如铜和康铜构成的温差电偶的测温范围在 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间；铁和康铜则被使用在 $200\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 之间；由铂和铂铑合金（铑 10%）构成的温差电偶测温可达上千摄氏度以上；铈和铈铑（铑 50%）可用于 2300°C ；若用钨和钼（钼 25%）则可高达 2600°C 。温差电偶的测温灵敏度和准确度很高，可达 10^{-3}K 以下，特别是铂和铑的合金制成的温差电偶稳定性很高，常用作标准温度计。温差电偶的测温端的面积和热容量均很小，可测量小范围内的温度或微小热量，这对研究金相变化、化学反应和小生物体的测温等具有重要意义。将温差电偶的测温端封装在真空管内，并在端点焊上涂黑的金属片，可更有效地吸收辐射热，灵敏度也大大提高，是测定光辐射和红外线的重要检测器件。把许多温差电偶串接起来成为温差电堆，可增大温差电动势，从而提高测温灵敏度。

温差发电

温差发电是利用塞贝克效应把热能（即内能）转化为电能。当一对温差电偶的两个接头处于不同温度时，电偶两端就有一定电动势。要得到较大的功率输出，实用上通常把若干对温差电偶串（或并）联成为温差电堆。

用作温差发电机的温差电偶两臂可用一个 N 型和一个 P 型半导体组成，也可用两种不同的金属合金组成。然而温差电器件的特性取决于温差电材料（即电偶两臂）的品质因数

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda},$$

式中 α 是温差电动势率、 σ 是电导率、 λ 是热导率。由于半导体温差电材料的品质因数比金属的高得多，所以有实用价值的温差电材料都是用半导体材料制成的。

温差半导体发电有着无噪音、寿命长、性能稳定等特点。可在 -40 摄氏度的寒冷环境中迅速启动，因此在实际中得到越来越广泛的应用。半导体温差发电机，目前主要用于油田、野外、军事等领域。如美国 Teledyne Inc.开发的军用、油田专用发电机

年销售额超过 10 亿美元。该项目的另一市场化领域在于将发电装置用于太阳能、地热、工业废能等的利用，使热能直接转化为电能。另外，半导体发电模块体积小、重量轻、便于携带，可广泛用于小家电制造、仪器仪表、玩具及旅游业。

随着保护环境、节约能源的呼声越来越高、利用温差发电可能是发展大方向、从小型器件到大型电站，越来越多的实验室理论付诸实践。

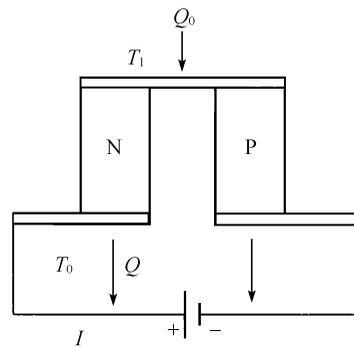


图 2 半导体珀耳帖效应示意图

温差电制冷

温差电制冷是温差发电的逆效应，它利用珀耳帖效应应用电能来传递热量。半导体温差电制冷器是由 N 型半导体和 P 型半导体构成的温差电偶，用铜片把两个半导体连接起来。电流 I 由 N 型半导体流向 P 型半导体时，该接头吸收珀耳帖热；在另一接头，电流由 P 型半导体流向 N 型半导体，有热量释放出来。通过各种散热方式把热端的热量带走，冷端就能保持较低温度。在热平衡条件下，冷端所能达到的温度取决于半导体材料的温差电特性和冷端的热负载以及器件的设计（工作状态、散热条件等）。为了获得较大产冷量，实用制冷器也常用温差电堆构成。目前一级制冷温差可达 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ ，二级制冷可达 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ ，三级制冷可达 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。由于低温下材料的制冷性能变差，所以一般只作到三级左右。

半导体温差电制冷器的制冷效率不随制冷容量变化。当制冷容量超过几十升时，其效率比不上压缩式制冷机的效率；但对小容量制冷，它是相当优越的，适用于做各种小型恒温器以及要求无声、无干扰、无污染等特殊场合。

（戴岩伟，河南省安阳师范学院物理学系 455000；戴晓明，河南省安阳工学院理学部 455000）