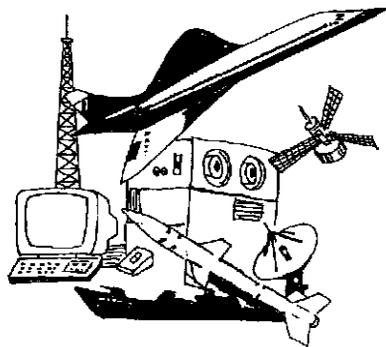


塞贝克效应与温差发电

许志建 徐行

(西安航空技术高等专科学校基础部 陕西 710077)



将两种半导体的两端结合在一起并使之处于高温状态(热端),而另一端开路且处于低温状态(冷端),则在冷端(T_1)存在开路电压 V ,这个效应称塞贝克效应。如图 1 所示。塞贝克电压 V 与热冷两端的温度差 T 成正比,即

其中 s 称为塞贝克系数,其单位是 V/K 或 $\mu V/K$ 。塞贝克系数由材料本身的电子能带结构决定的。理论上 N 型半导体材料的塞贝克系数为

$$s = - \frac{k_B}{e} \left[\ln \frac{N_c}{n} + 2.5 + r + \frac{1}{n} \right] \quad (2)$$

其中 e 为电子电量, k_B 是波耳兹曼常数, N_c 是导带态密度, n 是电子浓度,由掺杂浓度确定, r 是一个指数因子, $\frac{1}{n}$ 表示声子的拖曳效应。 s 的典型值在 $-1 \sim 2$ 之间,它是载流子碰撞平均自由时间与载流子能量 E 间指数关系的幂次,即

$$E \quad (3)$$

对于声波、光波、中性杂质、电离杂质等散射机制, r 值分别等于 $-1/2, 1/2; 0$ 和 $2/3$ 。室温下 r 的值在对应于重参杂硅的 0 到低参杂硅的 5 之间变化。对于 P 型硅的 s 值可以得到类似的表达式,但符号变成正值。表 1 给出一些常见材料的 s 值。

从应用讲,决定一种半导体热电材料的优劣不

图 1 塞贝克效应

烧制时就会出现不同程度的裂痕。为此,要烧出高质量的瓷品,干燥室就要配置有恒温器控制的空调器。又如生产厂家为了考核产品对自然环境的实用性设有湿热实验室,其中空气湿度温度可调,以模拟自然环境,这里湿度传感器必不可少。

(4) 储藏 各种物品对环境均有一定的适应性。湿度过高过低均会使物品丧失原有性能。如在高湿度地区,电子产品在仓库的损害严重,非金属零件发霉变质,绝缘性能降低,导致漏电击穿;金属零件腐蚀生锈。有研究表明:金属材料的邻界相对湿度为 70%,非金属材料为 80%。要较好地保存物品,仓库空气相对湿度应控制在物品的临界相对湿度以下。

(5) 精密仪器的使用保护 许多精密仪器、设备对工作环境要求较高。环境湿度必须控制在一定范围内,以保证它们的正常工作,提高工作效率及可靠性。如电话程控交换机工作湿度在 $55\% \pm 10\%$ 较好。温度过高会影响绝缘性能,过低易产生静电,影响正常工作。因而不少计算机房和程控交换机房

用上了装有恒温恒湿空调机甚至更高级的空调机。

(6) 医疗卫生 在医疗部门湿度传感器也有许多应用。例如,人呼吸时吸入的空气充分湿化对维护呼吸系统的正常生理功能极为重要,有助于保护气管、支气管黏膜等。正常人吸入空气的湿化是靠上呼吸道进行的。许多疾病可引起呼吸道湿化不足或所需湿化量增加,此时需要湿化治疗,对患者人工通气,气体的温度应控制在 $37^\circ C$,而相对湿度应控制在 70% 以上。又如,人们生活所处的空间,也要求湿度控制在适当的范围。湿度过高,会使人感到呼吸不畅,湿度过低,又使人感到口干舌燥。这些都不利人体的健康。为此,已有一些高级住宅、列车、汽车上安装了湿温控制空调机。

由以上可以看出,湿度传感器的应用是非常广阔的。随着科学技术的进步和人们物质文化水平的提高,对湿度传感器的需求也必将日益增加,并对其要求不断提高,这无疑会促进湿度传感器的制作和应用有更大的进展。我们相信在不久的将来湿控温控的高级空调机一定会进入人们的家庭。

能仅凭其塞贝克系数的大小,还必须综合考虑其电导率、热导率等诸多因素。目前最常用的一个参数是材料的优值 Z ,其表示式为

$$Z = \frac{S^2}{\sigma \kappa} \quad (4)$$

这里 S 是塞贝克系数, σ 是电导率, κ 是热导率。此外,还有无量纲优值 (ZT) 常用于表征热电材料的性能,这里 T 是热力学温度。

表 1 常见材料的塞贝克系数

材料	S ($\mu V/K$)	备注	材料	S ($\mu V/K$)	备注
Bi ₂ Te ₃	260	P 型	PbTe	380	P 型
	- 270	N 型		- 320	N 型
Sb ₂ Te ₃	133	P 型	Si _{0.80} Ge _{0.20}	540	P 型
Bi ₂ Se ₃	- 77	N 型	B ₄ C	250	P 型(1273 K)

从 20 世纪 60 年代较高优值的半导体材料被发现后,热电材料的应用研究引起了人们的高度重视。利用热电效应制成的温差发电机,具有使用方便,安全可靠、无污染等诸多优点。目前,温差发电机存在的问题是能量转换效率低,而半导体制冷器制冷存在的问题是耗电量过大,价格也较昂贵,以上缺点主要是由于材料性能不理想造成的。现热电材料的优值 (ZT 值) 仅为 1 左右。如果能使优质提高到 3 以上,则由这种材料制成的热电装置的效率可达到接近于理想卡诺机的效率。这将在发电和制冷领域引起一场革命。但是,寻求更高优值材料的研究工作,近 20 年来无论是理论上还是在实验上都没有新的突破。

最近,美国的几位著名学者提出,量子阱结构可能给温差电材料质量的提高带来希望。传统理论采用半经典理论的弛豫时间近似,用于描述三维材料的输运过程和计算温差电动势等输运参数是成功的,所得一般材料的 ZT 值确实难以超过 1。近年来由于分子束外延 (MBE) 等量子阱、超晶格制备技术的成熟,原本在概念上存在的二维、一维、乃至零维材料就有了实现的可能。1993 年,美国的麻省理工学院的一研究小组提出,在理想的二维电子气量子阱结构中,材料的优值 ZT 可大幅度地提高,这将是改进材料热电性能的一条新途径。近几年来,受到这一理论预言的鼓舞,人们以极大的热情投入到新一轮热电材料研究中去,采用 CVD、磁控溅射、电子束蒸发 MOCVD、分子束外延等多种方法制备薄膜,所得到的量子阱热电薄膜材料的优值确实获得了很大的提高。这些成果重新激活了人们对热电物理与材料进行研究的熱情,同时基于各种应用背景

的热电材料的研究也十分活跃起来,例如,基于热电薄膜的统一测量温度、热流、压力的传感器,冷却极限温度 (120 K) 已接近高温超导转变温度的超导元件芯片冷却器,用于城市垃圾焚烧炉温差发电的热电材料模块等等。随着新型热电材料的研制成功,温差发电作为一种能源领域的高新技术将进入一个飞速发展时期,并对人类 21 世纪经济生活和社会发展产生重大影响。

温差发电原理如图 2 所示,该装置可利用温差直接产生电力。将 P 型半导体和 N 型半导体在热端连接,则在冷端可得到一个电压,一个 PN 连结所能产生的电动势有限,将很多个这样的 PN 连结串联起来就可得到足够的电压,成为一个温差发电机。这样的温差发电机完全没有转动部分,因此非常可靠。

图 2 温差发电结构示意图

尽管半导体温差发电由于材料成分昂贵等因素的制约未能在工业上大面积采用,但在军事与航天应用、远离城市的边远地区以及海上作业平台等特殊场合还是受到了人们的高度重视,目前已开发出不少产品,其中部分产品已商品化。例如,军用发电机、汽车尾气发电机、工业废(气)发电、太空探测器用的放射性同位素供热温差发电器等。

目前温差发电的效率很低,一般不超过 4%。但是温差发电可以利用自然界存在的非污染能源,具有良好的综合社会效益。可以预言,作为一种对环境友好的节能技术,温差发电将在人类 21 世纪能源技术方面起到十分重要的作用,在军事、航天和其他科研领域也具有潜在的应用价值。目前国际上已开始处于逐步将温差发电推向工业应用阶段。