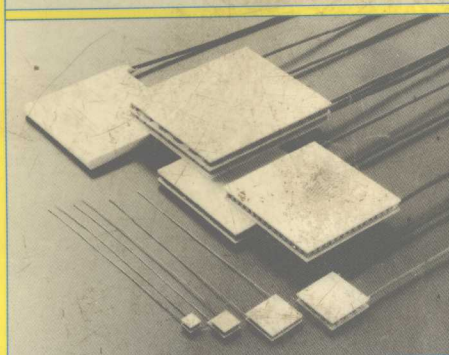
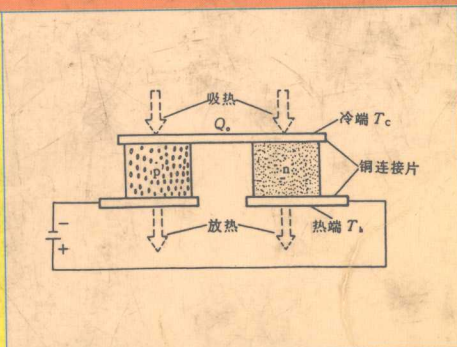
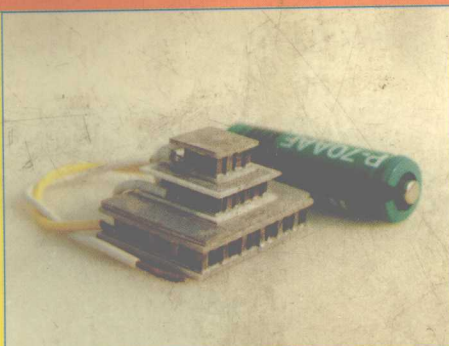


半导体制冷与应用技术

(第二版)

徐德胜 / 主编

刘贻苓 何颀文 / 副主编



上海交通大学出版社

内 容 提 要

半导体制冷是利用特种半导体材料通过直流电时产生低温的一种制冷方式,在当今世界的人工制冷技术中占有独特的地位。它既无复杂的机械结构,又无一般制冷机所用的制冷剂,是采用热电半导体元件按一定规则组成 p-n 结,通上直流电后几秒钟就能制冷。它可以让设计者任意排布,做成大小不一、形状各异的制冷器,满足现代科技和工农业生产对特种冷源的需求,因此其应用领域不断得到开拓。本书详细阐述了半导体制冷的原理、材料成分与特性、器件结构及制造工艺,并对它的广泛应用及新产品的开发作了深入介绍。本书内容详尽,理论联系实际,并有大量的实物结构图及国内外产品系列表,可供从事特种制冷研究、设计、生产、使用的科技人员及对其感兴趣的人员阅读,也可作大专院校制冷专业及仪器仪表等专业的教材或教学参考书。

本书第一版于 1992 年出版发行,近二年脱销,现在修订后出第二版,增加了新资料和应用设计等内容,使本书更加完善。

半导体制冷与应用技术

(第二版)

主 编 徐德胜

上海交通大学出版社出版发行

上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030

电话 64281208 传真 64683798

全国新华书店经销

立信会计常熟市印刷联营厂·印刷

开本:787×1092(mm)1/16 印张:20 字数:489 千字

版次:1992 年 12 月 第 1 版 1999 年 3 月 第 2 版

印次:1999 年 3 月 第 2 次

ISBN 7-313-01069-9/TN·048

定价:40.00 元

本书任何部分文字及图片,如未获得本社书面同意,
不得用任何方式抄袭、节录或翻印。

(本书如有缺页、破损或装订错误,请寄回本社更换。)

前 言

半导体制冷又称热电制冷或温差电制冷,是50年代末发展起来的制冷新技术,它既没有复杂的机械结构,又无传统制冷机必需的制冷剂,它是利用特种半导体材料组成p-n结,通上直流电就能制冷,几秒钟内就可使冷端结霜。因此无机械运动、制冷迅速是它的第一个特点。它可以让人们任意排布,做成大小不一、形状各异的半导体制冷器,制冷量可从毫瓦级到千瓦级变化,制冷温差可达 $30\sim 150^{\circ}\text{C}$,因此使用方便、应用广泛是它的第二个特点。改变制冷器的供电电压,可以实现制冷量的连续调节;改变电源供电方向,可以从制冷转为供热,两者配合温度调节范围大,这是第三个特点。它可做成重量轻、体积小的微型、亚微型、小型半导体制冷器,供高技术领域使用,这是第四个特点。由于上述的优点。世界各国都对此非常重视并组织了较大规模的工艺生产,特别是美、苏、德、法、日等国发展较快,应用广泛,大到核潜艇的空调,小到红外探测器探头的冷却,都与此项技术相联系。我国虽起步较晚,但从60年代末开始,也生产了性能较好的半导体制冷材料,开辟了它广泛应用的新领域,但由于公开出版的资料少,信息传播慢,许多该用的地方还未用上它,更有许多场合应用有待于开拓。撰写本书,希望能起到推广应用和促进新产品开发的作用。

编者曾长期从事半导体制冷器的研制和试验工作,和同事们一起研制了大小不一的各种样机,积累了一定的设计和工艺方面的实践经验,接受了许多单位的来访和技术培训,在广泛收集国内外资料的基础上,曾于1984年编印了《热电制冷与应用》技术咨询资料。但是仍不能满足广大读者的要求——希望能得到一本更详细的技术参考书。因此经过几年的努力,在整理和收集资料的基础上,利用业余时间编写成此书,奉献给渴望求知和积极开拓半导体制冷应用技术的广大读者。

本书编写过程中曾采用了上海交通大学制冷专业同事陆震教授、鲍士雄副教授和黄滋德高级工程师等一起编写的研究报告和实验资料,以及国内外的有关文献资料,编著者在此向他们及有关文献的编、译者致谢!本书第二版中第十一章的新内容以及第四、十二章的新内容由刘贻苓高级工程师和何頌文高级工程师撰写,并为本书补充了半导体制冷热电堆、半导体制冷器方面的最新资料,使本书的内容更为充实,读者应用时更加方便。在编写和修订过程中,为本书撰写文稿并提供报告和图稿的还有陆震、鲍士雄、黄滋德、陈德生、郭娟娟、晏树松、孙网郎、顾明、胡廷欣、于银龙、龚萍、宏伟等专家和工程师,对他们的帮助和支持在此深表感谢!

由于本书涉及的内容非常广泛,限于编者的水平,不可能完全反映半导体制冷技术的全貌和最新水平,甚至还有不少错漏之处,敬请读者指正。为了更好地为读者服务,如果有科研与生产单位在半导体制冷应用方面需要提供技术咨询或委托设计、试制、测试等项目,可以和主编(邮编:200030,上海交通大学出版社)徐德胜教授或副主编刘贻苓、何頌文高级工程师联系。

主编于上海交通大学

1998年9月

目 录

第一章 热电制冷的基本原理	(1)
§ 1.1 热电效应的产生	(1)
§ 1.2 热电制冷原理	(7)
§ 1.3 热电材料的优值系数	(12)
§ 1.4 热电制冷工况的计算	(18)
第二章 半导体热电材料	(27)
§ 2.1 复合半导体材料	(27)
§ 2.2 热电材料的最佳成分	(29)
§ 2.3 用区熔方法制备热电材料	(32)
§ 2.4 用粉末冶金法制备热电材料	(33)
§ 2.5 材料的热电性能及其测量	(34)
§ 2.6 热电材料的回收	(37)
§ 2.7 半导体制冷元件的规格及特性	(38)
第三章 热电制冷器的结构及制造工艺	(40)
§ 3.1 制冷电偶的连接形式	(40)
§ 3.2 热电制冷器的基本结构	(43)
§ 3.3 热电制冷器设计中的常用公式及经验数据	(46)
§ 3.4 制冷热电堆的制作方法	(56)
§ 3.5 多级制冷热电堆	(59)
§ 3.6 热电制冷器的散热方式	(64)
§ 3.7 电绝缘导热层及铝的阳极氧化工艺	(69)
§ 3.8 制冷热电堆的固定方法	(72)
§ 3.9 热电制冷器的老化问题	(73)
第四章 制冷热电堆的产品系列与试验研究	(75)
§ 4.1 制冷热电堆的产品系列	(75)
§ 4.2 制冷热电堆性能的测定方法	(88)
§ 4.3 热电堆散热的中间载热剂试验	(92)
§ 4.4 制冷热电堆制造工艺的改进方向	(96)
第五章 热电制冷在电子技术上的应用	(100)
§ 5.1 电子设备热电冷却小室	(100)
§ 5.2 半导体器件的直接冷却	(104)
§ 5.3 光电倍增管用热电制冷器	(107)
§ 5.4 红外探测器用热电制冷器	(109)
§ 5.5 光敏电阻热电冷却器及其他冷阱	(113)
§ 5.6 多级热电制冷器的结构实例	(116)
第六章 热电制冷在工业和真空技术上的应用	(120)
§ 6.1 石油化工用热电制冷仪器	(120)
§ 6.2 显影液热电恒温冷却器	(123)
§ 6.3 真空泵用热电冷阱结构	(124)
第七章 热电制冷在测温及自控上的应用	(130)
§ 7.1 热电恒温器和零点仪	(130)

§ 7.2 热电露点仪	(133)
§ 7.3 热电制冷探针及其应用	(136)
§ 7.4 热电制冷器温度的计算机控制	(139)
第八章 热电制冷在生物学和医学上的应用	(142)
§ 8.1 调温式显微镜物台	(142)
§ 8.2 热电冷冻切片机	(144)
§ 8.3 热电冷冻治疗器	(150)
§ 8.4 热电冷热针灸仪	(154)
§ 8.5 热电制冷白内障摘除器	(158)
§ 8.6 热电冷帽及治疗垫	(161)
第九章 热电冰箱和小型冷却器	(168)
§ 9.1 热电冰箱的类型及特点	(168)
§ 9.2 热电冰箱的典型结构	(171)
§ 9.3 热电制冷饮料冷却器	(176)
§ 9.4 便携式热电制冷器	(177)
第十章 热电空调器的研究与应用	(181)
§ 10.1 热电空调器的特点	(181)
§ 10.2 空调热电堆的结构探讨	(182)
§ 10.3 电子通讯车用热电空调器	(188)
§ 10.4 潜水器用热电空调器	(199)
§ 10.5 热电空调器的估算与测试	(205)
§ 10.6 提高热电制冷器绝缘性能的措施	(214)
第十一章 常用制冷热电堆的应用设计与实例	(218)
§ 11.1 常用制冷热电堆的一般性能	(218)
§ 11.2 制冷热电堆的工作特性	(221)
§ 11.3 制冷热电堆的应用设计	(223)
§ 11.4 一级制冷热电堆的应用实例	(226)
§ 11.5 二级制冷热电堆的应用实例	(235)
第十二章 热电制冷器的直流电源	(243)
§ 12.1 整流电源概述	(243)
§ 12.2 小型热电制冷器的整流电源	(252)
§ 12.3 大型热电空调系统的整流电源	(254)
§ 12.4 晶体管开关型直流稳压电源	(257)
第十三章 热电制冷器钎焊用的钎料和钎剂	(261)
§ 13.1 热电堆的钎焊工艺实例	(261)
§ 13.2 软钎剂的特性与种类	(262)
§ 13.3 软钎料的成分与性能	(265)
附录 半导体制冷与应用技术资料	(269)
附录 1 半导体制冷元件、制冷器规格及特性数据(上海天毅工贸公司生产)	(269)
附录 2 半导体制冷器规格及特性数据(杭州大和公司生产)	(271)
附录 3 《微处理器用半导体抽热泵》专利简介	(275)
附录 4 电力半导体器件和热电制冷器用散热器(132 种规格)	(279)
附录 5 采用热电制冷的石油产品分析仪器	(306)
参考文献	(308)

第一章 热电制冷的基本原理

热电制冷又称半导体制冷或温差电制冷。具有热电能量转换特性的材料,在通过直流电时有制冷功能,因此而得名热电制冷。由于半导体材料具有最佳的热电能量转换特性,它的应用才真正使热电制冷实用化,为此人们又把热电制冷称为半导体制冷。至于温差电制冷名称的由来,是由于人们先发现了材料的温差电动势之后再发现其反效应,即具有制冷功能的珀尔帖效应,与温差发电对应,把后者称为温差电制冷。本章在热力学和电学的基础上对热电效应的产生、热电效应的应用、热电材料性能的优化及热电制冷的计算方法等进行详细的介绍。

上世纪初,人们在利用电磁能的大量科学实验中,发现了某些金属材料有热电效应。其中最著名的是塞贝克发现的温差电流现象和珀尔帖发现的温度反常现象。其后,有人进行了热电发电和热电制冷的研究。由于当时只能使用热电性能较差的金属材料,能量转换的效率很低。例如,当时曾用金属材料中热电性能最好的铋-铟(Sb-Bi)热电偶做成热电发生器,其效率还不到1%。因此,一百多年来除了把金属热电偶用于温度测量外,热电效应在技术上没有得到实际应用。

本世纪50年代以后,半导体材料在各个技术领域得到了广泛应用,发展非常迅速。热电性能较好的半导体材料使热电效应的效率大大提高,从而使热电发电和热电制冷进入工程实践领域。例如,在宇宙航行器上应用的碲化铅(PbTe)半导体热电发生器(以放射性同位素为热源)的效率已达7%;在核潜艇上应用的碲化铋(Bi_2Te_3)半导体热电空调器的制冷系数已接近2。早期出现的半导体热电制冷器大多是各种小型低温器件和恒温器,应用在电子医疗器械、真空冷阱、显微镜物台、电子器件冷却、热电制冷仪器和小型冰箱等方面。以后又在核潜艇上研制了热电空调系统和热电冷库。目前,热电制冷器已在国防、工业、农业、医疗、商业、日常生活等领域中获得了广泛应用。美国最大的热电空调器制冷量已达9冷吨(31kW),多级热电制冷的最低温度可达150K,表示热电材料性能的优值系数为 $3.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 。

这种制冷新技术与传统的制冷方法不同,既没有制冷剂,又无复杂的机械设备和管路系统,只要给热电制冷器一通电,几分钟后就会结上一层雪白的冰霜,既方便又迅速。因此,它开辟了制冷技术的一个新分支,解决了许多特殊场合的制冷难题,其应用有着十分广阔的前景。

§ 1.1 热电效应的产生

总的热电效应由同是发生的五种不同效应组成。其中塞贝克、珀尔帖和汤姆逊三种效应表明电和热能相互转换是直接可逆的。另外两种效应是热的不可逆效应,即焦耳和富里叶效应。

1. 塞贝克效应

1821年,塞贝克发现在两种不同金属构成的回路中,如果两个接头处的温度不同,其周围就会出现磁场。进一步实验之后,发现了回路中有一电动势存在,这种现象称为塞贝克效应或温差电效应。这种电动势就称塞贝克电动势或温差电动势。

如图 1.1 所示,温差电流 I 和温差电动势 E_{ab} 是同向的,而 E_{ab} 的大小与结点间的温差成正比。比例常数称为塞贝克系数(也称温差电动势率),其值为

$$\alpha_{ab} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} \\ = \frac{dU}{dT},$$

其单位为 V/K(或 $\mu\text{V/K}$)。

塞贝克系数不是由一种材料,而是由一对材料形成的。由于所选的材料不同,电位的变化可以是正或负。因此,塞贝克系数不只是大小,而且符号也很重要。

对所有的材料都赋以塞贝克系数的绝对值就比较方便。这样,热电偶由两种不同的材料组成,则结点的塞贝克系数为两种材料绝对值的差。假设一种材料与某种塞贝克系数为零的理想材料结合在一起,就会得到这种绝对值。实际上,这种理想材料只能是处在极低温下的超导体。在这样的温度下进行测量并用外插法推算到室温。当对铜进行这样的测量时,得到室温下绝对塞贝克系数约为 $2\mu\text{V/K}$ 。由于这个数值在所希望的测量精度以内,所以通常都以铜为偶来测量,把所得的结果

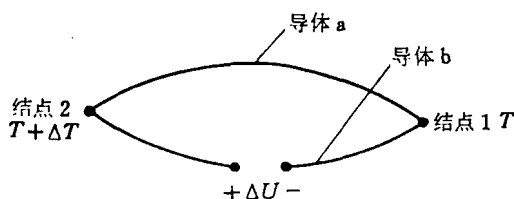


图 1.1 塞贝克效应的示意图

当作绝对塞贝克系数。图 1.2 列出了一些材料的塞贝克系数值。

若用 α_1 和 α_2 表示材料 1 和 2 的绝对塞贝克系数,由这两种材料所制成的热电偶其系数 α_{12} 为:

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2。$$

显然,当 α_1 为正、 α_2 为负时, α_{12} 最大。

一般由纯金属构成的热电偶, α_{12} 的平均值约为 $20\mu\text{V/K}$;由合金材料构成的热电偶, α_{12} 的平均值约为 $50\mu\text{V/K}$;而对于半导体材料, α_{12} 可达 $1000\mu\text{V/K}$ 。

对于塞贝克效应的进一步研究发现,温差电动势由体积电动势和接触电动势两部分组成。

体积电动势是任何两端存在温差的导电材料内部产生的电动势,在物理学中又称汤姆逊电动势。

体积电动势 E_v 是由导电机构的热运动而产生的(如图 1.3 所示)。金属的导电机构是价电子,价电子在金属晶体中作不规则的自由运动。当金属棒的两端存在温差时,价电子就从高温端向低温端迁移,因此在低温端积累电子而带负电,但高温端缺少电子而带正电。两端的正负电荷在金属棒中建立起一个静电场,它阻止电子从高温端向低温端运动,而使反向运动的电子加速。最后,朝两个方向运动的电子数相等,在金属棒两端建立起一定的电位差。体积电动势 E_v 与这个电位差数量相等且方向相反。由于金属中价电子的密度与温度无关,其运动速度随温度的升高而增大不显著,因此 E_v 的数值很小。

半导体的导电机构是自由电子和空穴。在半导体中价电子受到原子核的束缚而不能在晶体中自由运动。自由电子和空穴是价电子受热激发后改变运动状态所产生的。对于 n 型半导

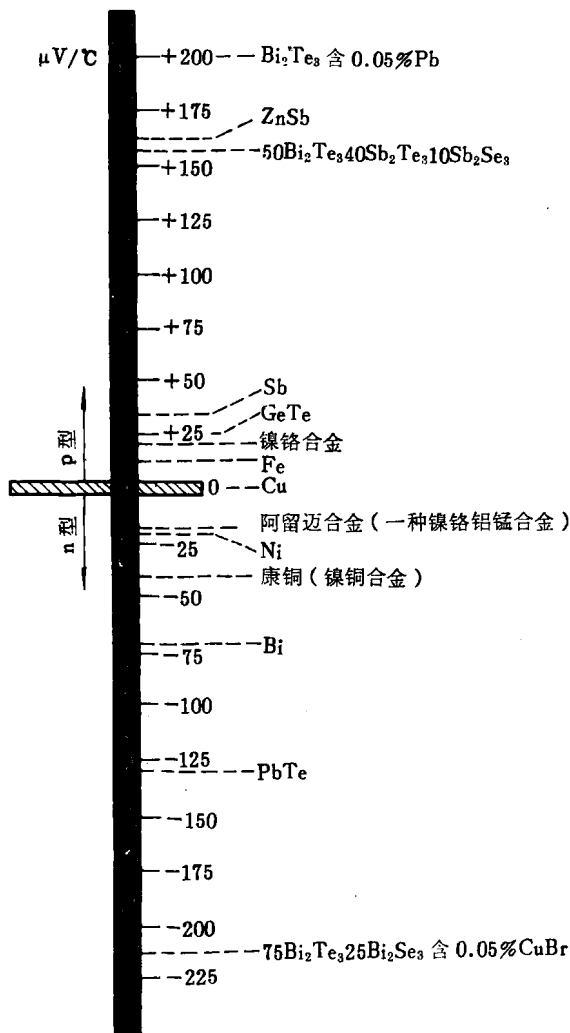


图 1.2 以铜为偶,在室温下测得的一些材料的塞贝克系数。
铜的绝对塞贝克系数低于 $2\mu\text{V}/\text{K}$,在实验误差范围内,
因此所列出的这些系数为绝对值

一个静电场,阻止电荷的迁移,最后达到平衡,在接触面两边建立一定的电位差,即接触电位差 U_{ab} 。接触电动势 E_C 与 U_{ab} 数值相等方向相反。在半导体热电偶中,由于 p 型和 n 型半导体的导电机构不同,接触面的不对称性更加显著,其接触电动势 E_C 比金属大得多(见图 1.4)

长期以来,塞贝克效应只是在热电偶测温方面有所应用,直到碲化铅和硅、锗等半导体材料出现以后,才应用于热能和电能直接转换。现在以放射性同位素或核反应堆为热源的热电发生器,具有重量尺寸小、工作寿命长(最长可达 10 年左右)等优点,是人造卫星、宇宙飞船、无人无线电情报站、海底无人装置用的理想电源。

2. 珀尔帖效应

当直流电通过两种不同导电材料构成的回路时,结点上将产生吸热或放热(图 1.5)现象,

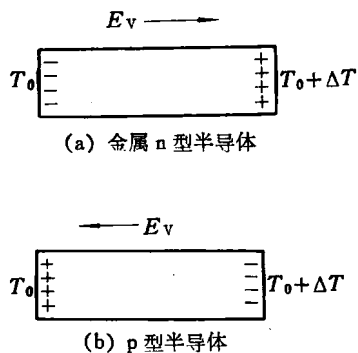


图 1.3 体积电动势的产生

体,其导电机构是自由电子,与金属的价电子相类似,所以体积电动势 E_v 的方向是与金属一致的。对于 p 型半导体,其导电机构是空穴,与自由电子的区别是电荷相等且符号相反,所以体积电动势 E_v 的方向与金属相反。在半导体中,自由电子和空穴的密度随着温度的升高而迅速增大,它们的运动速度也随温度升高而增大,因此半导体和金属不同,体积电动势 E_v 的数值相当大。

接触电动势 E_C 是在热电偶接头处存在的电动势,它在物理学中又称珀尔帖电动势。它由接触面两边的金属价电子密度不同和电子逸出电位不同而引起的,因此电子从一种金属向另一种金属的迁移,在接触面两边形成正负电荷的积累并建立起

这是法国人珀尔帖最早发现的,1834 年首次发表于法国《物理和化学年鉴》上,因此这个现象称珀尔帖效应。

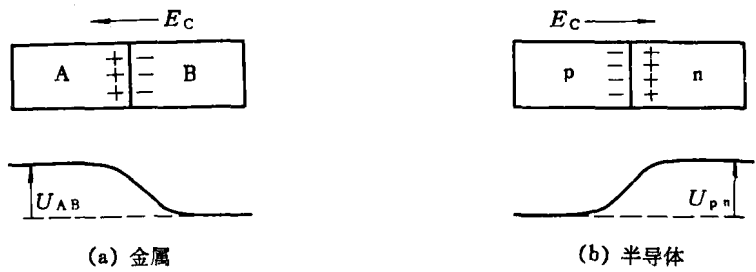


图 1.4 接触电动势的产生

实验表明,结点上的换热量(珀尔帖热)与电流成正比

$$Q_P = \pi_{ab} I,$$

式中 π_{ab} —— 比例常数,称为珀尔帖系数。

像塞贝克系数一样,珀尔帖系数也取决于一对材料,而不只取决于其中一种材料。对 π_{ab} 也有一个规定符号的问题,这必须与 α_{ab} 一致。通常,若材料 a 对材料 b 为正,当热电偶在冷结点断开时, α_{ab} 为正。同样,当材料 a 对材料 b 在温差电上为正时, π_{ab} 为

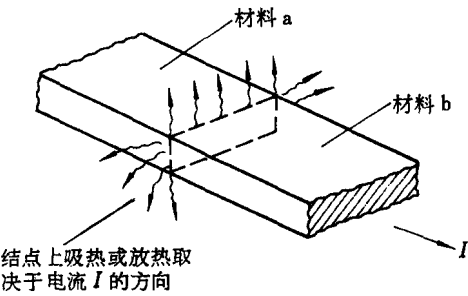


图 1.5 珀尔帖效应的示意图

正。这样,若 a 至 b 的电流 I 为正电流,则在结点上将产生 Q_P 。

由汤姆逊(后称开耳芬爵士)完成的温差电路热力学分析,确立了塞贝克和珀尔帖系数之间的关系

$$\pi = \alpha T,$$

式中 T 是绝对温度。因此,两种不同材料结点上单位时间内吸收或放出的热为

$$Q_P = \alpha_{ab} I T.$$

金属热电偶的珀尔帖效应,可以用接触电位差现象定性地说明。由于接触电位差的存在,使通过接头的电子经历电位突变,当接触电位差与外电场同向时,电场力做功使电子能量增加 eU_{ab} 。同时,电子与晶体点阵碰撞将此能量变为晶体内能的增量。结果使接头的温度升高,并释放出热量。当接触电位差与外电场反向时,电子反抗电场力做功 eU_{ab} ,其能量来自接头处的晶体点阵。结果使接头的温度下降,并从周围环境吸收热量。

对于半导体热电偶,珀尔帖效应特别显著。当电流方向从空穴半导体流向电子半导体($p \rightarrow n$)时,接头处温度升高并放出热量;反之,接头处温度降低并从外界吸收热量。由于半导体内有两种导电机构,它的珀尔帖效应不能只用接触电位差来解释,否则将得出与上述事实截然相反的结论。下面用 p - n 结的能带图来进一步阐明这个问题(图 1.6)。

当电流方向是 $p \rightarrow n$ 时, p 型半导体中的空穴和 n 型半导体中的自由电子相向向接头处运动。在接头处, n 型半导体导带内的自由电子将通过接触面进入 p 型半导体的导带。这时,自由电子的运动方向是与接触电位差一致的,这相当于金属热电偶冷端的情况,当自由电子通过接头时将吸收能量。但是,进入 p 型半导体导带的自由电子立刻与满带中的空穴复合,它们的能

量转变为热量从接头处放出。由于这部分能量大大超过它们为了克服接触电位差所吸收的能量,抵消一部分之后还是呈现放热。同样,p 型半导体满带中的空穴将通过接触面进入 n 型半导体的满带,也同样要克服接触电位差而吸热。由于进入 n 型半导体满带的空穴立刻与导带中的自由电子复合,它们的能量变为热量从接头处放出,这部分热量也大大超过克服接触电位差所吸收的能量,一部分抵消后还是放热。其结果,接头处温度升高而成为热端,并要向外界放热。

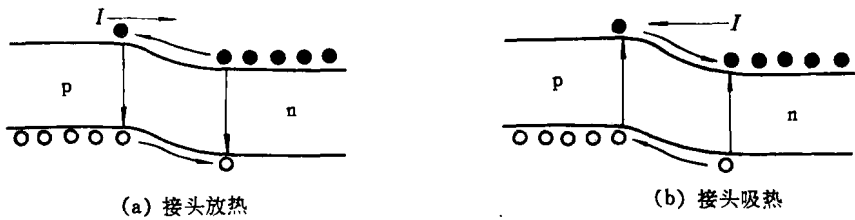


图 1.6 半导体接头处的珀尔帖效应

当电流方向是 $n \rightarrow p$ 时,p 型半导体中的空穴和 n 型半导体中的自由电子作离开接头的背向运动。在接头处,p 型半导体满带内的电子跃入导带成为自由电子,在满带中留下一个空穴,即产生电子-空穴对。而新生的自由电子立刻通过接触面进入 n 型半导体的导带,这时自由电子的运动方向是与接触电位差相反的,这相当于金属热电偶热端的情况,电子通过接头时放出能量。但是,产生电子-空穴对所吸收的能量大大超过了它们通过接头时放出的能量。同样,n 型半导体也产生电子-空穴对,新生的空穴也立刻通过接触面进入 p 型半导体的满带,产生电子-空穴对所吸收的能量也大大超过了它们通过接头时所放出的能量。总的结果使接头处的温度下降而成为冷端,并要从外界吸热,即产生制冷效果。

由于碲化铋等半导体材料具有优异的热电性能,使珀尔帖效应非常显著,因此产生了实际应用的价值。近 30 年来,以碲化铋为元件的热电制冷器不断得到推广应用,出现了种类繁多、性能各异和大小不一的半导体制冷器件,满足了各方面的特殊需要,以致在制冷领域中独树一帜。

3. 汤姆逊效应

若电流流过有温度梯度的导体,则在导体和周围环境之间将进行能量交换(图 1.7)。这种现象称汤姆逊效应。

实验得出单位长度吸收或放出的热与电流和温度梯度的乘积成比例

$$Q_T = \tau I \frac{dT}{dx};$$

或

$$Q_T = \tau I \Delta T,$$

式中 Q_T —— 每单位长度导体的吸热(放热)率,也称汤姆逊热;

τ —— 比例常数,称为汤姆逊系数;

I —— 通过导体的电流;

$dT/dx, \Delta T$ —— 温度梯度和温差。

如果习惯电流方向和温度梯度的方向一致时有吸热现象,则汤姆逊系数 τ 为正值。汤姆逊系数的特点是只涉及一种材料的性质。

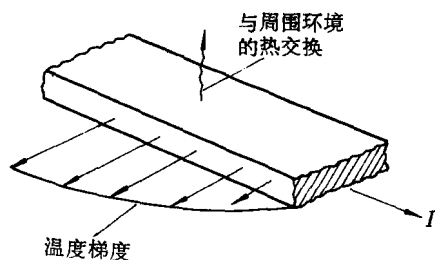


图 1.7 汤姆逊效应示意图

$\Delta T/T_c$ 的值越大,汤姆逊现象愈明显。因此,对于某些计算考虑汤姆逊热可以提高计算精度。一般因这种热交换是二级效应,它在电路的热分析计算中处于次要地位,可以忽略不计。

4. 焦耳效应

单位时间内由稳定电流产生的热量等于导体电阻和电流平方的乘积

$$Q_J = I^2 R = I^2 \frac{\rho l}{S},$$

式中 Q_J —— 由焦耳效应产生的热量,简称焦耳热;

I —— 通过导体的电流;

R —— 导体的电阻;

ρ —— 导体的电阻率;

l —— 导体长度;

S —— 导体截面积。

5. 富里叶效应

单位时间内经过均匀介质沿某一方向传导的热量与垂直这个方向的面积和该方向温度梯度的乘积成正比

$$Q_K = \frac{kS}{l}(T_h - T_c) = K\Delta T,$$

式中 k, K —— 导体的热导率和总热导;

T_h —— 热端绝对温度;

T_c —— 冷端绝对温度。

6. 热电制冷的产冷量

在制冷热电偶中,一个结点上放热,而另一个结点上吸热,因此,在两个结点间有温差。由于热传导,热从热结点流向冷结点。因热电偶内流动的电流产生焦耳热 ($I^2 R$),使局部温度升高,温度升高就使更多的热流向冷结点,起了增加从热结点至冷结点总热量的作用。若热在电流为 I 的导体上达到平衡,则传导给冷结点的纯热流可用一维富里叶方程来表示

$$Q_{bc} = \frac{1}{2}Q_J + Q_K = \frac{1}{2}I^2 R + K\Delta T.$$

在多数情况下,资料里都把这个方程说成是焦耳热的一半流向热结点,另一半流向冷结点。这种说法当然是错误的,因为它违反了热力学第二定律。焦耳热中的 $1/2$ 这个系数是解热平衡微分方程时对 $d^2 T/dx^2$ 重积分得来的。实际上,企图把热分成焦耳热和传导热也是错误的,因为两者结合在一起成为一个传导换热的不可分量。然而,所写的方程在数学上是正确的,说来也巧,一些人先从不正确的推理再得到了与正确结果一致的表达式。

由传导传给冷结点的总热量影响了珀尔帖制冷,因此把它减掉就得到了单个热电偶的纯产冷量,即

$$Q_0 = Q_p - Q_{hc} = \alpha_{ab} T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K \Delta T.$$

§ 1.2 热电制冷原理

1. 珀尔帖效应的应用

热电制冷是热电效应主要是珀尔帖效应在制冷技术方面的应用。实用的热电制冷装置是由热电效应比较显著、热电制冷效率比较高的半导体热电偶构成的。

像金属这样的材料都有自由电子分布着,这些电子由于温度梯度或电场的作用而运动。若对金属棒的一端加热,自由电子的动能就将增加,致使纯电子流流向冷端。电荷是与每个电子相连系着,所以由热能引起的电子流动也是电流。在导体或温度场中,载流子的浓度关系实际上是塞贝克效应。

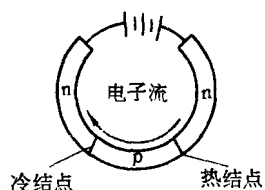


图 1.8 两种不同的热电材料片之间的冷热结点

若我们把载流子从一种材料到另一种材料的迁移当作电流来看,则每种材料载流子的势能不同。因此,为满足能量守恒的要求,载流子通过结点时,必然与其周围环境进行能量交换。这就是珀尔帖效应。能级的改变是现象的本质,这使构成制冷系统成为可能。作为一个例子,我们来研究一下图 1.8 所示的组合在一起的两种不同的热电材料片。

n 型材料有多余的电子,有负温差电势。p 型材料电子不足,有正温差电势。当电子从 p 型穿过结点至 n 型时,其能量必然增加,而且增加的能量相当于结点所消耗的能量。这一点可用温度降低来证明。相反,当电子从 n 型流至 p 型材料时,结点的温度就升高。

图 1.8 所示电路的连接方法在实际应用中无用,因此要用图 1.9 的连接方法来代替。根据实验证明,在温差电路中引入第三种材料(连接片和导线)不会改变电路的特性。这样,半导体元件可以各种不同的连接方式来满足使用要求。

如图 1.9 把一只 p 型半导体元件和一只 n 半导体元件联结成热电偶,接上直流电源后,在接头处就会产生温差和热量的转移。在上面的一个接头处,电流方向是 $n \rightarrow p$,温度下降并且吸热,这就是冷端。而在下面的一个接头处,电流方向是 $p \rightarrow n$,温度上升并且放热,因此是热端。

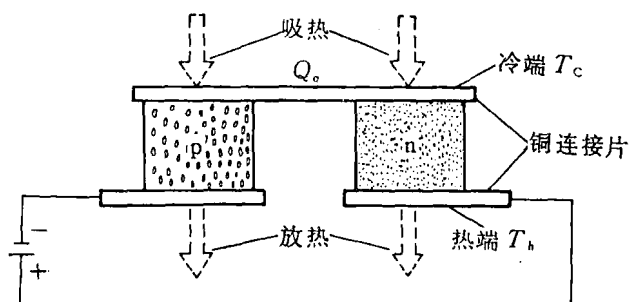


图 1.9 热电制冷原理图

按图 1.9 把若干对半导体热电偶在电路上串联起来,而在传热方面则是并联的,这就构成了一个常见的制冷热电堆。按图示接上直流电源后,这个热电堆的上面是冷端,下端是热端。借助热交换器等各种传热手段,使热电堆的热端不断散热并且保持一定的温度,把热电堆的冷端放到工作环境里去吸热降温,这就是热电制冷器的工作原理。

2. 热电制冷与机械压缩式制冷的比较

热电制冷器是一种不用制冷剂、没有运动件的电器。它的热电堆起着普通制冷压缩机的作用，冷端及其热交换器相当于普通制冷装置的蒸发器，而热端及其热交换器则相当于冷凝器。通电时，自由电子和空穴在外电场的作用下，离开热电堆的冷端向热端运动，相当于制冷剂在制冷压缩机中的压缩过程。在热电堆的冷端，通过热交换器吸热，同时产生电子-空穴对，这相当于制冷剂在蒸发器中的吸热和蒸发。在热电堆的热端，发生电子-空穴对的复合，同时通过热交换器散热，相当于制冷剂在冷凝器的放热和凝结。

机械压缩式制冷与热电制冷系统间存在着一些类似的地方，各对应部位见图 1.10。

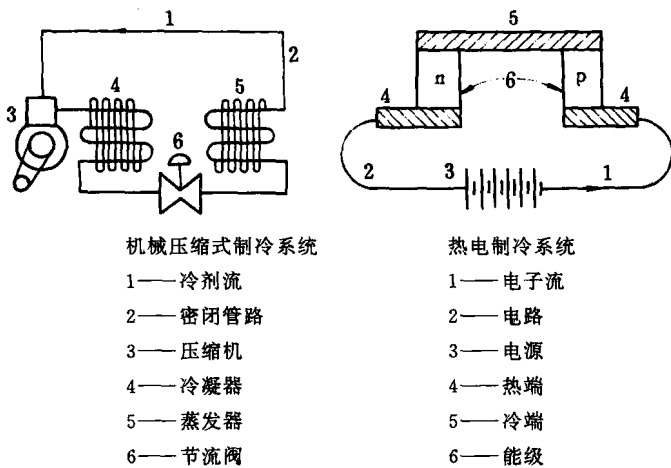


图 1.10 系统间的类似

每个系统中，最重要的是热边和冷边内能改变的方法。对于蒸发压缩循环，节流阀是使能量变化的设备。当制冷剂离开冷凝器时，它是处在高压和中等温度下的饱和液体，当制冷剂通过节流阀时，它绝热等焓膨胀。因此，制冷剂是作为低压、低温、低质量的蒸气而离开节流阀，而且处于最低的能级状态。这使制冷剂在蒸发过程中能吸收大量的热。没有节流阀，压力就不变，制冷剂的焓就不变，也就不会出现“抽热”。在热电制冷系统中的类似部分

是 p 型和 n 型半导体材料中电子能量的差，假若整个系统电子能级相同，也就不会出现“抽热”。两种系统的能级图示于图 1.11。

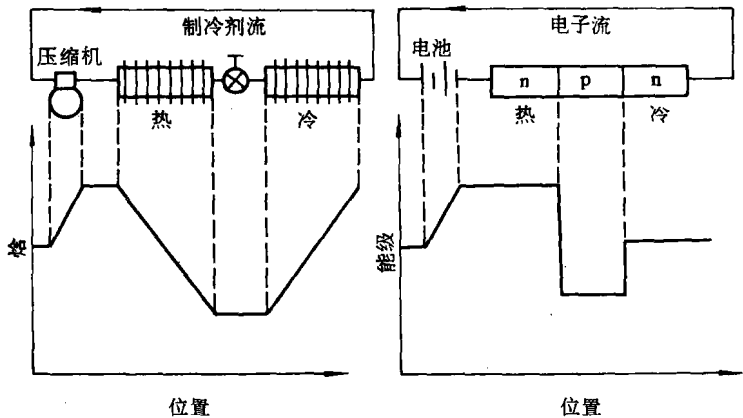


图 1.11 能级类似

3. 热电制冷的基本计算公式

图 1.9 画出了 n 型和 p 型半导体构成的电偶对。在这电偶中通上电流后，交界面附近在一秒钟时间内放出或吸收的热量（珀尔帖热 Q_p ）与电流强度 I 成正比

$$Q_p = \pi I,$$

式中

$$\pi = (\alpha_p - \alpha_n)T.$$

α_n 、 α_p 分别为 n 型和 p 型电偶臂的温差电动势率, T 为相应接头上的绝对温度。 α_p 是正值, α_n 是负值, 因此在一个接头上的珀尔帖系数是 α_p 和 α_n 的绝对值相加和温度 T 的乘积。

如果在放热的接头上预以散热, 使它保持一定的温度 T_h , 那么另一接头就开始冷却, 直到从周围介质传入这个接头的热量 Q_0 和沿着电偶臂传入的热量 Q_{hc} 的总和等于所吸收的珀尔帖热量时, 即

$$Q_p = Q_0 + Q_{hc}.$$

此时冷接头的温度达到平衡, 设温度为 T_c 。

沿着电偶臂流入冷接头的热量为

$$Q_{hc} = \frac{1}{2}Q_J + Q_K = \frac{1}{2}I^2R + K\Delta T,$$

式中 R 为电偶臂的总电阻, 其值为:

$$R = \frac{l_n}{\sigma_n S_n} + \frac{l_p}{\sigma_p S_p},$$

K 是电偶臂的总热导, 其值为:

$$K = \frac{k_n S_n}{l_n} + \frac{k_p S_p}{l_p},$$

上面两式中的 l_n 、 l_p 、 σ_n 、 σ_p 、 S_n 、 S_p 、 k_n 、 k_p 分别为 n 和 p 型半导体的长度、电导率、截面积和热导率。

于是得热电偶的产冷量为:

$$Q_0 = (\alpha_p - \alpha_n)IT_c - \frac{1}{2}I^2R - K\Delta T,$$

或

$$\Delta T = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)IT_c - \frac{1}{2}I^2R - Q_0}{K}.$$

由上式看出, 在其他条件不变情况下, 冷接头处于理想绝热, 即没有任何热量传入的情况下 ($Q_0 = 0$), 电偶臂上建立的温差 $T_h - T_c$ 将达到最大值 $\Delta T_{\max}$ 。当电流强度 I 为最佳值 $I_{\max}$ 时, 经过简单的运算可以得出:

$$I_{\max} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)}{R}T_c,$$

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2}ZT_c^2,$$

式中

$$Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{RK} = \frac{\alpha^2}{RK}$$

Z 称为热电材料的优值系数, 单位为 K^{-1} , 它代表了热电材料的一种特性。它决定了制冷元件所能达到的最大温差。见图 1.12。

根据前面关于热电效应的论述, 显然对于热电材料的特性可得下列结论:

(1) 为了产生大的制冷效能, 温差电动势要相当高, 它是所选电偶材料的函数。前面我们已经指出, 该电动势是随温度变化的塞贝克电压。

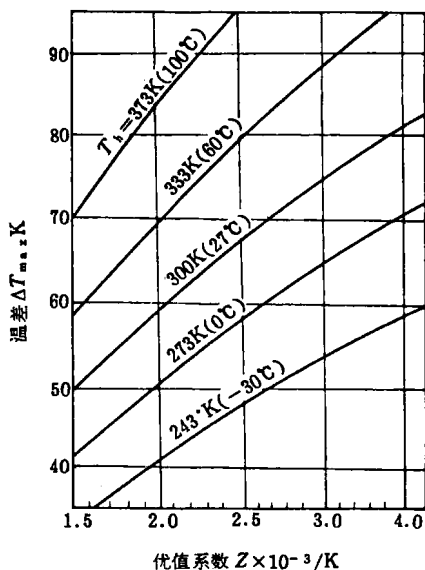


图 1.12 $Z-\Delta T_{\max}$ 关系

的温差电动势率。例如，在一种由碲化铋(Bi_2Te_3)制成的器件中，p 型边的 $\alpha_p = 210\mu\text{V}/\text{K}$ ，n 型边的 $\alpha_n = -215\mu\text{V}/\text{K}$ ，总的温差电动势率为

$$\alpha = \alpha_p - \alpha_n = 425\mu\text{V}/\text{K}.$$

电流强度 $I_{\max}$ 是半导体制冷元件在最大温差(也就是最小产冷量)状态下的电流公式。在这个条件下，一对电偶上的电压降

$$U = IR + (\alpha_p - \alpha_n)\Delta T$$

就变为

$$U = (\alpha_p - \alpha_n)T_c + (\alpha_p - \alpha_n)\Delta T = (\alpha_p - \alpha_n)T_h,$$

与制冷元件的尺寸大小无关。

在实际使用中，除了上述的最大温差工作状态外，有时要求制冷元件或制冷器工作在最大效率状态。制冷器的制冷系数 ϵ ，定义为单位电功率所能吸收的热量，即 $\epsilon = Q/N$ 。

一对电偶消耗电功率为

$$N_0 = I^2R + I(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T.$$

一对电偶的制冷系数为

$$\epsilon = \frac{Q_0}{N_0} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)IT_c - \frac{1}{2}I^2R - K\Delta T}{I^2R + I(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T},$$

经过简单的运算可以得出，当电流

$$I = I_0 = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T}{\left(\sqrt{1 + \frac{1}{2}Z\Delta T} - 1\right)R}$$

时，电偶对的制冷系数最大，其数值为：

$$\epsilon_{\max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \times \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2}Z(T_h + T_c)} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2}Z(T_h + T_c)} + 1}.$$

(2)电阻率要低，否则电阻产生的热可能超过制冷效能。

(3)要维持冷热结点之间有一个大的温差，导热系数要低。

通常，把这三个因素综合成优值系数 Z ，这个值是衡量热电器件材料有用性的指标。

现在市场上最好的热电材料是碲化铋(Bi_2Te_3)，最高的优值系数低于 0.004K^{-1} 。

必须注意材料工作的温度，因为这三个参数 α 、 R 、 K 与温度密切相关。

优值系数的概念说明了：为什么在热电效应的应用中不能用纯金属；为什么现在的热电材料性能上的提高还有待于半导体材料的发展。纯金属的热电势本来就低，一般只有几 $\mu\text{V}/\text{K}$ ，而半导体既可以靠负电子流，又可以靠正空穴流来表示其电或热流特性，因此呈现出非常大的

由上式看出,制冷材料的优值系数 Z 直接影响制冷电偶的制冷系数,它也取决于温差(图 1.13)。单独一对电偶的产冷量 Q_0 是很小的,在实际应用中是把若干对热电偶排列成阵,组成半导体制冷热电堆。根据现在制冷材料性能的水平,一对热电偶,在冷端无热负载($Q_0 = 0$)的情况下,最大温差 $\Delta T_{\max} = 75 \sim 78\text{K}$ (热端保持 303K)。但是,实际使用中热损失总是存在的,即 $Q_0 > 0$,一级半导体制冷电堆只能实现大约 60K 的温差。为了得到更低的制冷温度,往往做成两级或三级制冷器,目前最低能得到接近干冰的温度(195K)。 ϵ 与温差很有关系,当电偶吸热端温度接近或超过放热端温度时,制冷系数将大于 1(在最大效率工作状态)。

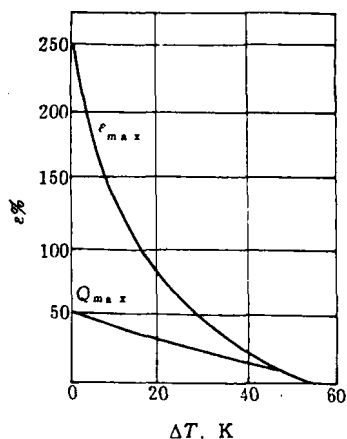


图 1.13 $\epsilon - \Delta T$ 关系

热电偶哪个接头发热? 哪个接头制冷? 这由电流方向决定。电流由 n 型半导体进入 p 型半导体的接头时制冷,方向相反则发热。

电偶在热端放出的热量为

$$Q_H = Q_0 + N_0.$$

一对电偶在热端的放热系数 ϵ' , 定义为单位电功率发散出的热量为

$$\epsilon' = \frac{Q_H}{N_0} = 1 + \epsilon.$$

可以看出,热端释放的热量比消耗电功率大,因此,利用热电原理做加热器(热泵)是很有利的。

热电制冷装置与一般制冷装置的显著区别在于:不使用制冷剂,没有运动部件,容量尺寸宜于小型化,使用直流电工作。

由于不使用制冷剂,消除了制冷剂漏泄将对人体造成的毒害。在这些场合,采用热电制冷是十分合宜的。例如用在密闭的工作室内。

由于没有运动部件,在热电制冷器运行时,无噪音、无振动、无磨损。因此工作可靠,维护方便,使用寿命长。对于潜艇等特殊环境,对噪音和振动有比较高的要求,维护操作亦力求简便。热电制冷装置是比较理想的冷源。

热电制冷器的容积尺寸宜于小型化,这是一般制冷技术所办不到的。小型热电制冷器的产冷量一般在几瓦到几十瓦之间,它的效率与容量大小无关,只取决于热电堆的工作条件。微型热电制冷器的容积和尺寸是相当小的。例如可以达到零下 100°C (173K) 的四级覆叠式半导体制冷器,它的产冷量只有几十毫瓦,外形大小跟一只香烟盒相仿。

热电制冷装置可以通过调节工作电压来改变它的产冷量和制冷温度。作为仪器仪表的小型冷源,易于实现连续、精密的控制。如热电制冷的零点仪可以达到 $\pm 0.001\text{K}$ 的精度。大型的热电空调装置,改变电路的连接方式可以调节产冷量,低负荷时效率随工作电流减小而提高,超负荷时产冷量可成倍增加。热电制冷装置的这种机动性比较适合船舶的使用要求。

热电制冷装置使用直流电工作,对于工作电压的脉动范围有一定的要求。如果允许的产冷量损失为 1% 左右,那末电压的脉动(波纹)系数(交流成分有效值与直流成分的比值)不得超过表 1.1 的值。

因此,最好采用蓄电池或三相全波整流电源。如果采用单相全波整流方式,必须加上滤波器才能使用。

由于热电制冷的上述特点,在不能使用一般制冷剂和制冷装置的特殊环境以及小容量、小

尺寸的制冷条件下,显示出它的优越性,成了现代制冷技术的一个重要组成部分。但是,目前半导体材料的成本比较高,热电制冷的效率比较低,再加上制造工艺比较复杂,必须使用直流电等因素,这些都在一定程度上限制了热电制冷的推广和应用。

表 1.1 产冷量损失 1% 时允许的脉动(波纹)系数

工 作 电 流	脉 动 系 数
$I = I_{\max}$	10%
$I = 0.6I_{\max}$	15%

§ 1.3 热电材料的优值系数

前面已经引出了代表热电材料一种特性的优值系数 $Z = \alpha^2 / RK$, 经过适当变换后可得到下列形式

$$Z = \frac{\alpha^2}{RK} = \frac{\alpha^2}{k\rho} = \frac{\alpha^2\sigma}{k}$$

式中

$$K = \frac{kS}{l}; \quad R = \frac{l\rho}{S}; \quad \sigma = \frac{1}{\rho}.$$

从上式可以看到,温差电动势率 α 、热导率 k 和电阻率 ρ (或电导率 σ) 是影响 Z 值的基本因素,可以由它们来计算 Z 值(或用线算图 1.14 确定)。

例题:当半导体材料的 $\alpha = 100\mu\text{V/K}$, 热导率 $k = 0.02\text{W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$, 电阻率 $\rho = 0.0002\Omega \cdot \text{cm}$ 时,求此材料的优值系数 Z 为多大?

解:
$$Z = \frac{\alpha^2}{k\rho} = \frac{(100 \times 10^{-6})^2}{0.02 \times 0.0002} = 0.0025(\text{K}^{-1})$$

(注意: α 应以 V/K 的数值代入计算公式中)

图解:由 $\alpha = 100\mu\text{V/K}$ 和 $\sigma = 1/\rho = 1/0.0002 = 5000 \text{ 1}/(\Omega \cdot \text{cm})$ 两在图上作出连线 $\alpha\sigma$, 与 $\alpha^2\sigma$ 座标交于 A 点,再由 $k = 0.02 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ 与 A 点作连线并延伸,交 Z 座标于某点,该点的 $0.0025 (\text{K}^{-1})$ 即为要求的 Z 值。

公式说明: α 愈大, Z 值也愈大,半导体材料的热电性能好; k 愈小,表示从热电偶的热端到冷端的导热损失愈小,有利于提高材料的热电性能; ρ 愈小,表示电流通过电偶臂的电阻也愈小,可以减少焦耳热的产生,有利于制冷效果的提高。

材料中自由电子浓度的增加,会使 α 下降,但使 σ 增加;同样 k 也取决自由电子的多少。对于自由电子很少的绝缘体,由于 σ 很小,因此 Z 值很低;对于自由电子多的金属,由于 α 很小,结果使 Z 值也很低。介于两者之间的半导体,才可能有较大的 Z 值,因此是热电制冷的理想材料。

为了得到最佳的热电转换效果,在热电偶中采用了不同导电形式的电偶臂:电子型(n 型)元件, α_n 为负值;空穴型(p 型)元件, α_p 为正值。由于这两种电偶臂的热导率是不同的,而且截面积往往也不同,所以电偶的总热导采用面积比折算(或查图 1.15),其公式为

$$k_{cp} = k_n + nk_p,$$

式中 k_n, k_p —— 分别为 n 和 p 型臂的热导体;

$n = S_p/S_n$ —— p 和 n 型臂截面积之比。