

温差电致冷

A. Ф. 約 飞 Л. С. 斯契耳邦斯 著
E. К. 約尔达尼什維耳 T. С. 斯塔維卡耳
高 煜 傅 維 譚 譯

科学出版社

А. Ф. Иоффе Л. С. Стильбанс
Е. К. Иорданишвили Т. С. Ставицкая
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ
Издательство Академии Наук СССР
Москва—1956—Ленинград

溫 差 电 致 冷

А. Ф. 約 飞 等 著
高 煜 傅維潭 譯

*

科学出版社出版 (北京朝陽門大街117号)
北京市書刊出版業營業許可証出字第061号

中国科学院印刷厂印刷 新华書店总經銷

*

1958年7月第一版	書号: 1216 印张: 2 3/8
1958年7月第一次印刷	开本: 850×1168 1/32
(京) 0001—2,390	字数: 66,000

定价: (9) 0.34元

內 容 介 紹

本書是一本中被讀物，介紹半導體溫差電致冷問題的現況，其內容分成三部分：第一部分扼要地闡明溫差電致冷的理論和溫差電池的計算原理；第二部分敘述半導體溫差電特性的實驗研究，並列出許多有關問題中的圖綫；第三部分敘述溫差電致冷的應用（冰箱、保溫等）和一些實驗數據；最後，還簡略地將溫差電致冷器對壓縮致冷機與吸收式致冷機進行了對比。

目 录

導言	(1)
第一章 溫差電致冷的理論	(2)
§1 熱力學理論	(2)
§2 溫差電偶最大效率的條件	(5)
§3 在溫差電偶的能量平衡中考慮湯姆孫熱	(15)
§4 多級溫差電池	(18)
§5 溫差電池的計算原理	(20)
第二章 半導體溫差電特性的實驗研究	(29)
§1 研究半導體溫差電特性的方法	(30)
§2 半導體溫差電特性的實驗研究結果	(35)
§3 溫差電致冷理論和實驗的比較	(45)
第三章 溫差電致冷的應用	(53)
§1 家用冰箱	(53)
§2 溫差電致冷的其他應用	(63)
§3 國外文獻中的數據	(75)
結論	(76)
參考文獻	(76)

导 言

1911年阿吞克尔希^[1]提出了温差电致冷的理論，并得到温差电致冷器的基本参量的热力学公式。但是，阿吞克尔希根据十九世紀初叶的假說，認為只有遵守維德曼-夫兰兹定律的金屬才是作为温差电偶臂的最好材料。这样就得出了錯誤的結論：温差电致冷器由于經濟价值很低，不可能具有实际的意义。

1950年，本書的作者之一曾經提出半导体温差电偶在动力应用上的理論。这个理論指出，从經濟观点来看，半导体致冷器可与目前的致冷机相竞争。一年后，苏联科学院半导体實驗室(現改为半导体研究所)开始实验研究这个理論。在1953年所制成的家用冰箱模型中，当冰箱內的空气温度比室温低 24° 时，能够保証的冷却系数为20%。

目前所制成的許多温差电偶，其降温可以超过 60° 。从这一事实，发现了温差电致冷的許多实际应用的可能性。苏联科学院半导体研究所与有关部门的研究所一起，正在研究有关使用半导体温差电偶来实现無綫电綫路的个别部分和其他专门仪器的降温和保温等問題。

本書的目的，是說明有关温差电致冷研究中目前現况的一些問題。

第一章

溫差电致冷的理論

§1. 热力学理論

溫差电發生器是建立在塞貝克效应的应用上。如果由两种不同导体所組成的电路中,在接触的地方保持不同的溫度 T_1 和 T_0 ,那末其中便产生电动势

$$E = (\alpha_1 - \alpha_2)(T_1 - T_0), \quad (1)$$

式中 α_1 和 α_2 是溫差电偶臂对某种标准材料的溫差电动势系数。

溫差电致冷是建立在相反的效应上,即所謂珀耳帖效应。假若在同一电路中接入一个直流电动势的外电源时,那末在一个接头上放出热量,而在另一个接头上吸收热量。在1秒鐘內放出或吸收的热量為:

$$Q_{\text{珀}} = \Pi I, \quad (2)$$

式中 I 是电流强度, Π 是与溫差电动势系数有关的珀耳帖系数,其关系为:

$$\Pi = (\alpha_1 - \alpha_2) T, \quad (3)$$

其中 T 是相应接头上的溫度。

还有第三种溫差电效应,即湯姆孙效应。其本質可总括于下:如果沿着有电流流过的导体存在溫度降 $T_1 - T_0$ 时,那末在导体內除了焦耳热外,还要依赖于电流的方向,放出或吸收湯姆孙热量

$$Q_{\text{湯}} = \tau (T_1 - T_0) I, \quad (4)$$

式中 τ 是与溫差电动势系数有关的湯姆孙系数,其关系为:

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (5)$$

我們首先假定,在溫度范围 T_0 、 T_1 內,溫差电动势系数是不变

的，因而 $\tau=0$ 。也正是这样，我們認為温差电偶臂有固定的热导率
和电导率。

如果在放热的接头上保持一定的温度 T_0 的話，那末另一个接头上就开始冷却，一直要到从周围介质中传入到这个接头上的热量 Q_0 和沿着温差电偶臂传入的热量 $Q_{\text{热}}$ 的总和等于所吸收的珀耳帖热量为止。所以，其平衡条件具有以下形式：

$$Q_{\text{珀}} = Q_0 + Q_{\text{热}}. \quad (6)$$

沿着温差电偶臂来到冷接头上的热流 $Q_{\text{热}}$ 由两部分組成：1) 传导热流

$$Q_{\text{热}} = K(T_0 - T_1), \quad (7)$$

其中 K 是温差电偶臂的总热导；2) 在温差电偶臂內放出的焦耳热的一半，即

$$Q_{\text{焦耳}} = \frac{1}{2} I^2 R. \quad (8)$$

(容易証明，平均分配在冷接头与热接头之間的焦耳热与温度降的存在無關)。于是，方程(6)可以改写成下列形式：

$$Q_0 = \Pi I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_0 - T_1), \quad (9)$$

或

$$T_0 - T_1 = \frac{\Pi I - \frac{1}{2} I^2 R - Q_0}{K}. \quad (10)$$

从公式(10)可以得出結論，在其他相等的条件下，如果冷接头处在理想絕热 ($Q_0=0$) 的情况下，温差电偶上的温度差 ($T_0 - T_1$) 将是最大；又若冷接头与某种应当冷却的物体处在热接触时（例如，与冰箱里面的空間，或与某种仪器相接触时），那末温度降就要小一些。在这两种情况下，温差电偶当作致冷机使用，其中以电子气来完成致冷剂的作用。

冷却系数是說明任何致冷机的基本参量，即

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{W}, \quad (11)$$

式中 Q_0 是单位時間內从冷却物上带走的热量， W 是消耗在这种工

1468366

作中的功率。

在温差电致冷的情况下，所消耗的功率由 $W_{\text{焦耳}}$ 和 $W_{\text{热}}$ 两部分组成，即是

$$W = W_{\text{焦耳}} + W_{\text{热}}, \quad (12)$$

这里 $W_{\text{焦耳}}$ 是在温差电偶臂上放出的功率，也就是

$$W_{\text{焦耳}} = I^2 R; \quad (12a)$$

$W_{\text{热}}$ 是用在克服温差电动势时所消耗的功率，即

$$W_{\text{热}} = EI = (\alpha_1 - \alpha_2) (T_0 - T_1) I. \quad (126)$$

因此

$$W = I [(\alpha_1 - \alpha_2) (T_0 - T_1) + IR], \quad (13)$$

再根据(9)，(11)和(13)式，则得到

$$\varepsilon = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) IT_1 - \frac{1}{2} I^2 R - K (T_0 - T_1)}{I [(\alpha_1 - \alpha_2) (T_0 - T_1) + IR]}. \quad (14)^{1)}$$

从求得的表示式(10)和(14)可以看出，在温差电偶上的温度差和冷却系数均与电流强度 I 有关。使导数 $\frac{\partial(T_0 - T_1)}{\partial I}$ 和 $\frac{\partial \varepsilon}{\partial I}$ 等于零，我们可以找到电流的最佳值，以及与电流最佳值相对应的最大温度差和最大冷却系数。经过简单运算，得到下列结果：

1) 当电流

$$I_m = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) T_1}{R} \quad (15)$$

时，温度差 $\Delta T = (T_0 - T_1)$ 可达到最大值 ΔT_{max} ，此时，如果 $Q_0 = 0$ ，那末

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{RK} \cdot \frac{T_1^2}{2} = \frac{1}{2} z T_1^2, \quad (16)$$

其中

$$z = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{RK}; \quad (16a)$$

2) 当电流

$$I_0 = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2) (T_0 - T_1)}{\left(\sqrt{1 + \frac{1}{2} z (T_0 + T_1)} - 1 \right) R} \quad (17)$$

1) 在17頁中有公式(14a)。

时, 冷却系数 ε 可达到最大值, 同时在温差电偶上的电压降为:

$$\left. \begin{aligned} v_0 &= I_0 R + (\alpha_1 - \alpha_2)(T_0 - T_1), \\ \text{或} \quad v_0 &= \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)(T_0 - T_1) \sqrt{1 + \frac{1}{2} z(T_0 + T_1)}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} z(T_0 + T_1)} - 1}; \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

那末

$$\varepsilon_0 = \frac{T_1}{(T_0 - T_1)} \cdot \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} z(T_0 + T_1)} - \frac{T_0}{T_1}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} z(T_0 + T_1)} + 1}. \quad (19)^1$$

为了简化起见, 我們首先假定, 两个温差电偶臂具有同样的热导率 ($\kappa_1 = \kappa_2 = \kappa$) 和同样的电导率 ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$), 并且还具有大小相等、符号相反的温差电动势系数 ($|\alpha_1| = |\alpha_2| = \alpha$), 同时又采取两个温差电偶臂的截面 S_1 和 S_2 及长度 l_1 和 l_2 均相同, 即 $S_1 = S_2 = S$ 和 $l_1 = l_2 = l$.

在这些条件下,

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}. \quad (20)$$

公式 (16) 和 (19) 指出, 在給定的运用条件 T_0 和 T_1 的情况下, 冷却系数以及最大的降温完全由描述温差电偶效率的参量 z 决定, 当 z 增大时, 冷却系数趋向它的極限值

$$\varepsilon_{\max} = \frac{T_1}{T_0 - T_1}, \quad (21)$$

即是趋向于理想致冷机的冷却系数。

因此, 我們應該闡明能使 z 达到它的最大值的条件。

§2. 温差电偶最大效率的条件

包括在 z 中物質的性質, 如温差电动势系数 α , 电导率 σ 和热导率 κ 不是独立的, 所有这些均是自由电子(空穴)密度 n 的函数。圖 1

1) 在 18 頁中有公式 (19a)。

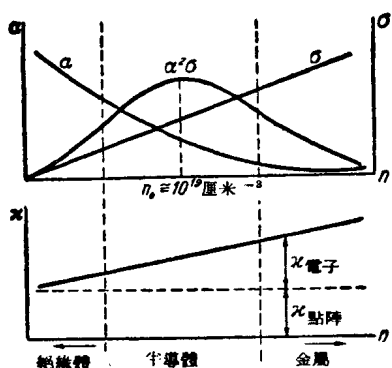


圖 1

中定性地表示这种关系。粗糙地说，电导率 σ 与载流子密度 n 成正比。温差电动势系数 α 正相反，当载流子的数目增加时就趋近于零；而当载流子的数目减小时，它会无限制地增大。

热导率 κ 是晶体点阵热导率 $\kappa_{\text{点阵}}$ 和电子热导率 $\kappa_{\text{电子}}$ 的相加：

$$\kappa = \kappa_{\text{点阵}} + \kappa_{\text{电子}}, \quad (22)$$

晶体点阵热导率 $\kappa_{\text{点阵}}$ 的一级近似与载流子密度 n 无关，而电子热导率 $\kappa_{\text{电子}}$ 则与载流子密度 n 成比例。

由圖可以看出，在载流子密度接近于 10^{19} 厘米 $^{-3}$ 的范围内，也就是比金属中的自由电子密度约小千分之一时， z 表示式中的分子是最大。这时，电子热导率与晶体点阵热导率比较起来已经很小，因此，在电子数比在 $\alpha^2\sigma$ 最大的位置上为少的范围内， z 表示式的最大值变动不太显著。在介质内，因电导率很低，而在金属和合金内，由于温差电动势系数较小，所以 z 值都是很小的。

这种定性的推断，可以理解为什么金属温差电偶的经济价值很低。正因为这样，温差电发生器和温差电致冷器到目前在技术上还没有得到一些较大的应用。如果采用半导体物质作为温差电偶臂的材料，并用适当方式选定其中的载流子密度的话，那末便可以把温差电偶的效率提高几十倍。

为了使这种定性的推断成为定量的，我们应当利用量子理论给出的温差电动势系数、电导率和热导率的表示式。

下面给出温差电动势系数 α 、电导率 σ 、热导率 κ 和自由载流子密度 $n^{[3]}$ 的最普遍的表示式，这些表示式对半导体和金属都是正确的。所有这些量都表示为折合化学势

$$\mu^* = \frac{\mu}{kT} \quad (23)$$

的函数形式，其中 μ 是化学势， k 是玻耳兹曼常数。在本书中没有必

要来推导这些公式,讀者可以在許多教本、专题报告和論文中找到其推导过程。我們引用的公式,已經是最后的形式:

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} \left[\frac{r+1}{r+2} \cdot \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^* \right], \quad (24)$$

$$n = \frac{4\pi(2mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} F_{\frac{1}{2}}(\mu^*), \quad (25)$$

$$\sigma = \frac{16\pi m l_0(T) e^r}{3h^3} (kT)^{r+1} F_r(\mu^*), \quad (26)$$

$$\kappa_{\text{电子}} = \frac{16\pi m l_0(T) (kT)^{r+2}}{3h^3} \left[(r+3) F_{r+2}(\mu^*) - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*)}{(r+1) F_2(\mu^*)} \right]. \quad (27)$$

这里引用下列符号:

1) l 为电子自由程的长度,它与电子的能量 ε 和温度有关。在一般情况下,这个关系具有下列形式:

$$l = l_0(T) \varepsilon^r, \quad (28)$$

其中 r 表示由电子的散射机构确定的幂指数(对原子点陣來說, $r=0$; 对离子点陣來說,在低于德拜温度时, $r=\frac{1}{2}$, 高于德拜温度时, $r=1$; 当在杂质离子上散射时, $r=2$);

2) $F_{\frac{1}{2}}(\mu^*), F_2(\mu^*) \dots$ 等——費密积分

$$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty x^r f dx, \quad (29)$$

其中 $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ 是折合动能, f 是費密分配函数:

$$f = \frac{1}{e^{x-\mu^*} + 1}. \quad (30)$$

費密积分已列成表^[4],关于探求相当于 z 最大时的折合化学势 μ^* 的問題,可通过数值計算解决。但是,也可以选择另一种更加方便的解决問題的方法。

如果假定最佳折合化学势 μ^* 是在可以应用經典統計的載流子密度范围內(即 $\mu^* < -2$), 那末电导率、热导率和温差电动势系数的表示式便可以更加簡化,这时, μ^*, α, σ 和 κ 可以表达为載流子密度 n 的显函数形式:

$$\mu^* = -\ln \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}, \quad (31)$$

$$\alpha = \pm \frac{k}{e} (r+2 - \mu^*) = \pm \frac{k}{e} \left(r+2 + \ln \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \right), \quad (32)$$

$$\sigma = enu, \quad (33)^{1)}$$

$$\kappa = (r+2) \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \sigma. \quad (34)$$

如果由 $\frac{\partial z}{\partial n} = 0$ 的条件, 真正能给出了 $\mu^* < -2$, 那末我们的假定就是正确的。

又若将上面导出的近似公式代入到 z 的表示式中, 那末, $\frac{\partial z}{\partial n} = 0$ 的条件还是给出一个用来确定最佳载流子密度的超越方程。这个方程可以用图解或逐次近似计算法来解决。

我们暂且不求它的解, 先进一步把它简化, 就是假定在最佳载流子密度的情况下, 电子热导率对晶体点阵热导率的附加作用很小(一般说来, 可从图解上看出)。如果这个假定是正确的话, 那末在一级近似的情况下, 可以认为热导率与载流子密度无关, 并可找出 z 表示式中分子的极值, 然后用逐次近似法进行修正。

在这样的形式下, 解决这个问题就非常简单。依据 (32) 和 (33) 式,

$$\alpha^2 \sigma = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left[r+2 + \ln \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} \right]^2 enu.$$

由条件

$$\frac{\partial \alpha^2 \sigma}{\partial n} = 0 \quad (35)$$

给出了两个解。第一个解:

$$r+2 + \ln \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} = 0, \quad (35a)$$

它对应于 $\alpha^2 \sigma$ 的最小值; 第二个解:

$$r+2 + \ln \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} = 2, \quad (35b)$$

1) 在第 25 页有公式 (33a)

或者
$$-\ln \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n} = r, \quad (35b)$$

或
$$\mu^* = r. \quad (35r)$$

由此得到最佳温差电动势系数

$$\alpha_0 = 2 \frac{k}{e} = 172 \text{ 微伏/度}, \quad (36)$$

最佳密度

$$n_0 = \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} e}{h^3}, \quad (37)$$

和 z 的最大值

$$z = 1.2 \times 10^{-7} \frac{u}{\% \text{点障}} \left(\frac{m}{m_0} \cdot \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{3}{2}} e, \quad (37a)$$

其中 m_0 是自由电子的质量, T_0 是室温, 等于 293°K . (这里以及下面, 我们在对应于 $\alpha^2 \sigma$ 最大值时的 α, σ 和 n , 均添上一个下标 0).

现在我们来修正整个热导率(22)对载流子密度的关系.

从(32), (33), (34)和(22)式

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\% \text{点障} + \% \text{电子}} = \frac{k^2 u}{e \% \text{点障}} \cdot \frac{(A - \ln n)^2}{1 + B n}, \quad (38)$$

其中
$$A = r + 2 + \ln^2 \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} \quad (39)$$

和
$$B = \frac{(r+2) \left(\frac{k}{e} \right)^2 u e}{\% \text{点障}}. \quad (40)$$

上面已经提到过, 条件 $\frac{\partial z}{\partial n} = 0$ 给出一个用来确定最佳密度 n 的超越方程, 我们用 n_1 表示最佳密度,

$$\ln n_1 = \ln n_0 - 2B n_1, \quad (41)$$

或
$$\ln \left(1 + \frac{n_1 - n_0}{n_0} \right) = -2B n_1. \quad (41a)$$

因为当 $n = n_0$ 时, $B n_0 = \frac{\% \text{电子}}{\% \text{点障}}$ 通常小于 1, 我们可将(41a)式的左边部分展成级数, 同时只取展开式中的第一项(这时误差不会超过百分之几), 因而,

$$\frac{n_1 - n_0}{n_0} \cong -2B n_1$$

和

$$n_1 \cong \frac{n_0}{1 + 2B n_0}. \quad (42)$$

方程(41)可以准确地用圖解法求出。为此目的,要利用(32)式,适当地把它改写为下列形式:

$$\alpha_1 = \alpha_0 + 2 \frac{k}{e} \cdot \frac{\kappa_{\text{电子}}}{\kappa_{\text{点陣}}} = 172(1 + B n_1). \quad (43)$$

按照(32)式和(43)式的右边部分将 α 作为 n 的函数画出曲线,这两条曲线交点的横坐标就是我们要求的 n_1 。

显然,迁移率与晶体点陣热导率的比愈大,修正项也愈大。

上面进行的全部计算,是以只对未蜕化的电子气才正确的近似公式(32)和(33)为基础。这里我们不再详细讨论考虑到蜕化时的修正问题,因为如上面所说,在这种情况下,只能得到数字形式的解。

按照精确公式(24)、(26)和(27)进行的全部计算,由B. И. 波克所完成^[7]。同时发现,根据载流子的散射机构,也就是根据自由程长度表示式(28)中的幂指数 r ,以及根据电子迁移率对晶体点陣热导率之比,温差电动势系数的最佳值是在150到400微伏/度的范围内变动。

温差电动势系数的最佳值与(36)式相差这样大,并不足为奇。实际上,根据(35r)式,近似理论给出了最佳条件 $\mu^* = r$,也就是说,对原子点陣来说, $\mu^* = 0$; 对离子点陣来说,当温度低于德拜温度时, $\mu^* = +\frac{1}{2}$,当温度高于德拜温度时, $\mu^* = +1$; 当在杂质离子上散射时, $\mu^* = +2$ (参阅7页)。

可见,在所有情况下,我们所得到的最佳值 μ^* 都在可以应用經典統計的范围以外($\mu^* > -2$),而上面所说的近似理论是建立在可以应用經典統計上的。下列两种状况补救了这种不良情形。

1) T.A. 康多洛夫证明过^[8],由皮薩稜柯对未蜕化的电子气($\mu^* < -2$)导出的温差电动势系数公式(32),在蜕化相当强烈的情况下,也能够准确地给出温差电动势系数的数值。这是因为温差电动势系

数公式(24)中的第一項

$$\frac{r+1}{r+2} \cdot \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)}$$

和第二項 $-\mu^*$ 的数值对它們的近似式

$$\frac{r+1}{r+2} \cdot \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} \cong r+2$$

和

$$\mu^* \cong \frac{2(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3 n}$$

的偏差之互相补偿的緣故。

2) 在温差电偶效率 z 的最大值附近, z 与 $n-n_0$ 为平方关系, 因此, 如計算所指出, 当最佳密度 n_0 的偏差为 50% 时, 温差电偶效率 z 总共才减小了 6%。

因此, 对 α_0 和 n_0 來說, 条件(36)和(37)不是临界条件。而上面所得到的表示式对定性分析和在大多数情况下的定量計算, 都是足够准确的。下面我們就要利用这些公式。

根据公式(37a), 温差电偶效率与载流子的迁移率对晶体点陣热导率之比成比例。从公式(37), 当载流子的密度一定时, 温差电偶效率 z 可达到它的最大值。

所以, 經過上面的分析証明, 温差电偶臂材料的改进可归结为解决两个基本問題。

1) 要找尋载流子的迁移率对晶体点陣热导率有最大比值的物質, 以及寻求繼續增大这个比值的方法。

2) 要在这些物質中造成能滿足(37)式条件的载流子密度。

从(37a)式同样可以得出結論: 温差电偶的效率随有效質量和电子自由程表示式中的幂指数 r 的增加以及温度的上升而增大。但是这个結論似乎下得过早。問題在于包括在(37a)式中的载流子迁移率 u 也与这三个因素有密切的依賴关系。

从理論上, 迁移率与温度和有效質量的关系有下列形式:

a) 对原子点陣來說,

$$u = a_1 m^{-\frac{5}{2}} T^{-\frac{3}{2}}; \quad (44)$$

6) 对离子点陣來說, 当温度低于德拜温度时,

$$u = a_2 m^{-\frac{3}{2}} e^{\frac{e}{T}}; \quad (45)$$

当温度高于德拜温度时,

$$u = a_3 m^{-\frac{3}{2}} T^{-\frac{1}{2}}; \quad (46)$$

в) 对杂质离子上散射來說,

$$u = a_4 m T^{\frac{3}{2}}; \quad (47)$$

把公式(37a)与(44)、(45)、(46)和(47)相比較, 可以証明, 温差电偶效率 z , 对原子点陣來說, 与有效質量成反比; 对离子点陣來說, 与有效質量無關; 当在杂质离子上散射时, z 随着有效質量的增加而增大。

г) 最后, 在最近一段时期內, 研究了一大批物質, 这类物質中的鍵具有原子、离子和金屬鍵之間的过渡特性。在这些物質中, 迁移率与温度的关系可用下式表示:

$$u = a_5 T^{-3. (2.5)}, \quad (48)$$

(对这种类型的物質來說, 迁移率与有效質量的关系, 到目前为止还没有确定)。目前还不可能从理論上估計包含在迁移率公式中的常数 a , 只可以断言, 在原子点陣中的迁移率要比純粹离子点陣中的迁移率大几十倍, 甚至几百倍。所以, 具有离子点陣的物質不是作为温差电偶的优良材料, 以后我們也不再提到它們了。

由 B. П. 茹捷^[7]采集和系統分类的一大部分材料中看出, 当物質中的鍵具有原子和金屬鍵之間的过渡特性时, 其迁移率可到最大值。像許多中間金屬化合物和上面第г)項內的一些物質就屬於这一类物質, 它們是用来做温差电偶最有前途的材料。

在离子点陣中, 加入一些作为附加电子散射中心的杂质, 往往会降低迁移率。但在这时, 增大了幂指数 r 的数值(例如, 在原子点陣中, 从0增到2), 因而根据(32)式, 温差电势系数便增大。所以加入适量的杂质, 尽管这时的迁移率降低, 但 $\alpha^2 \sigma$ 的数值可以增大。但是, 在这方面所进行的最初一些实验, 暂时还没有給出良好的結果。

为了从(37a)式导出温差电偶效率 z 与温度的关系, 我們也应当

考虑到热导率与温度的关系。如果除去温度低于德拜温度（暂时还没有实际意义）的情况，那末热导率 $\kappa_{\text{点陣}}$ 与声子在声子（理想点陣）上散射情况的温度成反比，与声子在点陣缺陷上散射情况的温度无关。这两个规律已由半导体研究所研究員 E. A. 杰維亚特科娃和 П. B. 古利恰也夫用实验研究

表 1

所证实。

因此，将常遇到的 z 与温度的关系列出在表 1 中。

在 r) 項中的物質， z 是随温度的降低而增

	理想点陣 ($\kappa_{\text{点陣}} \sim T^{-1}$)	损坏点陣 ($\kappa_{\text{点陣}} = \text{常数}$)
在杂质离子上的散射 ($u \sim T^{\frac{3}{2}}$)	$z \sim T^4$	$z \sim T^3$
原子点陣 ($u \sim T^{-\frac{3}{2}}$)	$z \sim T$	$z = \text{常数}$
r 項中的物質 (参阅 12 頁) ($u \sim T^{-3}$)	$z \sim T^{-\frac{1}{2}}$	$z \sim T^{-\frac{3}{2}}$

大，所以这一类物质是用来获得高度冷却最有希望的材料。

从 (37) 式可以看到，使 z 达到最大值的最佳电子密度是温度的函数，即

$$n_0 \sim T^{\frac{3}{2}}.$$

所以必须依照工作的温度范围来选定载流子密度。从这个观点出发，载流子密度 n 若能按照 (37) 式随温度变化的物质，就是用来制造温差电偶的最理想物质，因为这样，温差电动势系数可在很宽的温度范围内保持最佳值 ($\alpha = 172$ 微伏/度)。可是，这样的物质自然界里并不存在。

除了载流子密度与温度有指数关系的一般半导体材料外，最近时期还研究了許多物质，其载流子密度在很宽的温度范围内能保持常数¹⁾。这些物质可以作为半导体温差电偶的材料。因为它们很大的程度上，比普通半导体更能满足 (36) 和 (37) 式的条件。假若温差电偶臂是由不同材料或同一种材料、但有不同的杂质密度的材料组成的话，那末在很宽的温度范围内，就可以准确地满足 (36) 和 (37)

1) 在这些物质中，杂质中心 N 的离散能是随它的密度增加而剧烈减小，而当 $N = 10^{18} - 10^{19}$ 厘米⁻³ 时，它就变为零。因此，全部杂质中心在绝对零度附近已经游离，载流子密度 n 则保持不变 ($n = N$)，一直到出现固有电导率的温度为止。这些被称为半金属物质的理论，已由 K. C. 希弗凌^[3] 研究过。

式的条件。

为了获得 $z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$ 的最大值，我們应当保证物質的晶体点陣热导率具有最小值这一条件。到目前为止，还没有完备的有关热导率的理論，或足够数量的可以单值解决这个问题的实验数据。但是由 A. Ф. 約飞的定性理論推出下列結論：

1) 根据实验数据，当温度高于德拜温度时，理想晶体点陣热导率与 T^{-1} 成比例地减小，即与晶体的热容量成反比。因此可以推测出，在某一温度下，不同物質的热导率也由热容量所决定，而且德拜

$$\theta \sim \sqrt{\frac{f}{M}} \quad (49)$$

温度愈低，热导率愈小；其中 M 是組成点陣的原子或离子的質量； f 是弹性鍵系数。因此，应当意料到，在重原子或离子組成的、并具有很小楊氏模量的晶体中，有最小的热导率。

2) 声子自由程的有限长度是原子或离子振动非諧性的結果。振动的振幅愈大，振动的非諧性程度就表現得愈大。另一方面，在某一热容量下，点陣的弹性形变能表示式中的非諧性系数愈大，晶体点陣热导率就愈小。从微觀的观点来看，非諧性是在点陣的热膨胀时出現的。所以，可以預料到，在具有較大的热膨胀系数的晶体中，有最小的热导率。

3) 在未蜕化的半导体中，室温时的电子波波长 $\lambda_{\text{电子}}$ 要比原子距离大几十倍 ($\lambda_{\text{电子}} \simeq 10^{-6}$ 厘米)。同时，点陣絕大多数的正常振动具有与点陣常数同数量級的波长 $\lambda_{\text{声子}}$ ($\lambda_{\text{声子}} \simeq 10^{-8}$ 厘米)。 $\lambda_{\text{电子}}$ 和 $\lambda_{\text{声子}}$ 的这种差别，能够在晶体点陣中造成这样的不均匀性，这种不均匀性对声子的散射有效，实际上，不会使电子波散射，也就是說，不会降低电流載流子的迁移率。用中性杂质原子掺入到点陣內的方法，或依据在同类点陣中結晶的化学化合原理凝成固溶体的方法，也可造成这种不均匀性。

上面所說的全部推断，均与已有的晶体点陣热导率方面的实验数据符合。