

温差电制冷及其应用技术

卞之 编著

温差电制冷及其应用技术

卞之 著

责任编辑：卞之

责任校对：黄

※

海南出版社发行

(海口市金港大道三益大厦2号) 570216

海南省新华书店经销

海南师范大学印刷厂印刷

2007年7月第1版 2007年7月第1次印刷

开本: 850mm × 1168mm 1/32 印张: 6.2 字数: 150千字

ISBN 978-7-2443-2194-2

海南出版社

前 言

温差电制冷是利用半导体材料的热电能量转换特性,通直流电时产生温差的一种新型制冷方式。温差电制冷既无复杂的机械运转部件,也无需制冷剂,可以做得无限小,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。尤其是狭小空间微型化、高度集成化带来的高热流密度为微小型、大温差的温差电制冷技术带来前所未有的发展机遇。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,制冷量可从毫瓦级到千瓦级变化;改变电源供电方向,可以从制冷转为供热;它可以做成重量轻、体积小的微型、亚微型、小型半导体制冷器,也可做成几千瓦普通民用制冷器。温差电制冷所具有的独特优点,倍受世界各国制冷界关注。我国的研究起步较晚,而且由于公开出版的资料少,信息传播慢,研究与应用受到一定的限制。编写本书,旨在对温差电制冷技术的推广应用和新产品开发起到一定的作用,也为

从事制冷研究和对此有兴趣的工程技术人员和大中专学生提供有益的帮助。

本书详细阐述了温差电制冷的原理、器件结构及热端散热方式;实验分析研究了半导体制冷器最大制冷系数状态、最大制冷量状态、等功率状态、最佳状态等热电制冷最佳特性,为不同倾向的设计提供参考;数值分析实验研究了热电制冷过程的传热及制冷特性;最后介绍了部分发展中的温差电制冷实用新技术。

本书编写过程中采用了国内外有关文献资料,在此深表感谢!

限于编著者水平,书中不足和错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

作者

2007年5月

目 录

前 言	(1)
第一章 概 论	(1)
1.1 温差电制冷的发展历史及现状	(1)
1.2 温差电制冷的优点及存在的问题	(10)
1.3 温差电制冷技术的应用	(11)
第二章 温差电制冷的基本原理	(18)
2.1 塞贝克效应	(18)
2.2 珀耳帖效应	(21)
2.3 汤姆逊效应	(24)
2.4 焦耳热效应	(25)
2.5 傅立叶效应	(25)
2.6 金属的开耳芬关系式	(25)
2.7 热电制冷原理	(28)
第三章 温差电对、热电堆及热电制冷器	(31)
3.1 温差电对的结构及连接形式	(32)
3.2 热电堆	(36)
3.3 降低电偶机械应力的优化设计	(44)
3.4 热电制冷器的基本结构	(46)
3.5 热电制冷器热端主要散热方式	(49)
3.6 电堆片的固定	(61)

第四章	热电制冷最佳特性分析及实验研究	(64)
4.1	热电制冷电堆的特性曲线	(64)
4.2	热电制冷的一般特性	(66)
4.3	热电制冷的最佳特性分析	(67)
4.4	热电制冷最佳特性的实验研究	(74)
4.5	热电制冷材料性能及电臂结构的优化	(83)
第五章	热电制冷过程的传热	(88)
5.1	半导体制冷过程中的传热分析	(89)
5.2	系统温差构成	(90)
5.3	热阻表示的制冷器传热模型	(94)
5.4	半导体制冷器热端散热与温差	(96)
5.5	热电制冷电堆机加工工艺对传热及制冷性能的影响	(97)
5.6	导热分析	(98)
5.7	热端散热方式对模块式制冷器制冷性能的影响	(108)
第六章	温差电制冷实用新技术	(115)
6.1	基于热电制冷的 CMOS 摄像机技术	(115)
6.2	基本半导体制冷分段智能控制的微机温控显微系统	(135)
6.3	基于半导体制冷超辐射发光二极管温度测控技术	(156)
6.4	基于半导体制冷技术的番茄营养液温控系统的应用研究	(176)
6.5	新型低温冷风发生复合装置	(183)
参考文献		(201)

第一章 概 论

温差电制冷又称热电制冷或半导体制冷。温差电制冷名称的由来,是由于人们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耳帖效应,与温差发电对应,将其称为温差电制冷。具有热电能量转换特性的材料在直流电通过时有制冷功能,因此得名热电制冷。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,为此人们又把温差电制冷称为半导体制冷。

1.1 温差电制冷的发展历史及现状

温差电制冷的发展大致经历了三个历史阶段。第一个阶段是 19 世纪初,塞贝克和珀耳帖先后发现温差电流现象和温度反常现象,并进行了热电发电和热电制冷的研究。1821 年,塞贝克发现端点处处于不同温度的两种金属环路中会产生电流。塞贝克通过大量的实验已经测得了许多金属的相对温差电动势,而且在回路附近放置

小磁针可以观察到磁针的偏转。1834年,珀耳帖发现给连接两种金属的环路通以电流,在两金属的接触面上会产生吸热和放热现象。1851年汤姆逊提出又一重大理论,他认为珀耳帖效应不是一个孤立的表面效应,一端的吸热必然伴随着另一端的放热。第二阶段始于20世纪30年代,随着固体物理学的发展,尤其是半导体物理学的发展,发现半导体材料具有良好的热电性能。1949年,俄国著名科学家约飞院士提出了关于半导体热电理论,同时在实际应用方面做了很多工作。之后,研制出热电家用冰箱样机和温差电装置。50年代末期,约飞及其同事从理论和实验上证明两种以上的半导体形成的固溶体具有良好的热电性能。60年代中期,热电制冷材料的优值系数 Z 达到了相当高的水平,P型半导体的优值系数 $Z_p \approx 5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,n型半导体的优值系数 $Z_n \approx (3 \sim 3.2) \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,绝热工况下,热端温度 $T_h = 300 \text{K}$ 时的最大温差 $\Delta T_{\max} \approx 78 \text{K}$ 。第三阶段是20世纪80年代以后,由于制造技术的提高,使器件成本降低,也使器件的性能和可靠性得到很大的提高,器件产量化、系列化,热电制冷的应用领域不断扩大,在工业、医疗、科研、国防等领域得到广泛的应用,新的应用项目仍在不断开发中。随着人们对环境保护意识的加强以及对传统能源观念的转变,寻找高效率、无污染的能量转换方式已经成为当今

能源科学急需解决的问题。经过 30 多年的稳定发展, 半导体热电制冷器已经拥有了一定规模的稳定市场。尤其是在小容积制冷领域, 热电制冷是最有竞争力的制冷方式之一。随着现代社会的日益多样化和生活水平的逐渐提高, 对热电制冷器的需求将会继续增加。

1.1.1 半导体温差电制冷材料方面的研究

半导体制冷能力和制冷系数取决于半导体制冷材料的优值系数 Z , 其中 $Z = \alpha^2 \rho^{-1} \lambda^{-1}$, α 为材料的温差电动势率 ($V \cdot K^{-1}$), ρ 材料的电阻率 ($\Omega \cdot m$), λ 为材料的热导系数 ($W \cdot m^2 \cdot K^{-1}$)。 Z 值越大, 材料的性能越好, 制冷系数越高。

半导体制冷材料需要具备以下特征:

(1) 具有高的优值系数 Z , 它能使热电制冷器获得较大的制冷系数;

(2) 具有合适的机械性能, 诸如屈服极限和耐热冲击性, 以利于制造;

(3) 具有一定的可焊性, 以实现元件间的电联结, 并能与热交换器焊接成一体;

(4) 制造成本不能过高, 这一费用不仅取决于各种材料的性质和纯度, 也取决于生产方法和批量。

半导体材料热电性能的提高, 使得热电发电和热电制冷进入工程实践。但热电制冷和机械制冷之间的经济

性差距还很大。为此,从 20 世纪 50 年代,约飞提出用半导体材料作热电偶以及半导体化合物固溶体理论以来,世界各国的热电制冷学者均将主要精力放在寻找新的半导体材料上,力图通过提高新材料的热电性能来促进热电制冷器的应用和发展。至 60 年代中期,热电制冷材料的优值系数 Z 达到了相当高的水平,P 型半导体的优值系数 $5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,N 型半导体的优值系数 $(3 \sim 3.2) \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,热端温度 $T_h = 300 \text{K}$ 时,绝热工况下的最大温差 $\Delta T_{\max} \approx 78 \text{K}$ 。60 年代后期,各国都致力于热电制冷新型材料的开发,希望更进一步提高优值系数,以便使热电制冷的效果更好。目前,国际上对 P 型及 n 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ 准三元合金的热电特性研究最为关注。这种半导体材料将固溶体 Bi_2Te_3 加入到 $\text{Sb}_2\text{Se}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 中,有以下几个原因: Sb_2Te_3 的禁带宽度较 Bi_2Te_3 和 Sb_2Se_3 为高; Sb_2Te_3 的晶体结构和平均原子量与 Bi_2Te_3 和 Sb_2Se_3 不同,可由无规则质量波动及晶格应变而进一步提高声子的散射; Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 及 Sb_2Se_3 可在很大的成分变化范围内形成固溶体。根据研究结果,在 N 型材料中的 Sb_2Te_3 含量限制在 $0 \sim 20\%$,在 P 型材料中 Sb_2Te_3 的含量限制在 $70\% \sim 80\%$, Sb_2Se_3 的含量则在任何情况下均限制在 $2\% \sim 10\%$ 。到目前为止,室温下优值系数 Z 最高的材料是 P 型 $\text{Ag}_{0.58}\text{Cu}_{0.29}\text{Ti}_{0.91}\text{Te}$ 四

元合金,其在 300K 时 Z 值可以达到 $5.7 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,但是制备起来非常困难;200K ~ 300K 普通制冷范围内热电性能优良,应用最多的材料是三元 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Se}_3$ 固溶体合金,其在 200K ~ 300K 范围内平均优值系数可维持在 $3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 左右,是目前各国热电制冷设备生产的首选材料,但是温度降到 200K 以下时,其热电性能迅速下降;20K ~ 200K 深、低冷范围内最好的材料是 N 型 Bi - Sb 合金,其 Z 值可普遍大于 $3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,其中 Bi85Sb15 在 80 K 时的 Z 值可以达到 $6.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$,是已知材料中优值系数最高的材料,但当温度超过 200K 时,其优值系数会大大低于同温度下的固溶体材料。用这些材料制备制冷元件的方法有两种,一种是用区溶法或正常凝固的方法控制取向晶体;一种是用粉末冶金的方法压制多晶体块。由于前一种方法制备的元件其晶体有明显的取向性,制冷性能(或优值系数 Z) 远比后一种方法制备的元件好,因此它成为生产热电材料最常用的方法。在美国密执安州立大学,由 M. Kanatazidis 领导的科研小组,在 Bi 的硫族化合物研究中取得突破性进展,将起始材料 Cs_2Te 和 Bi_2Te_3 置于 700°C 下反应,制备出 $\text{Cs}_2\text{Bi}_8\text{Te}_{12}$,进而再制备成 CsBi_4Te_6 ,并将此材料制成单晶,用 SbTe_3 对 CsBi_4Te_6 进行掺杂研究,制备出 P 型和 N 型(In_2Te_3 掺杂)半导体。新制备的 CsBi_4Te_6 可将有效

制冷温度向下延伸 60K,推至 170K,对提高红外探测器等电子元器件的功效至关重要。

目前,半导体制冷材料的研究热点集中在以下几个方面:(1)研究半导体量子阱超晶格薄膜材料及其制冷器;(2)开发填隙方钴矿锑化物,未填隙时,材料的化学式是 CoSb_3 或 $\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$; (3) half - Heusler 合金,如 ZrNiSn ;(4)笼形结构材料;(5)五碲化合物,如 HfTe_5 和 ZrTe_5 ;(6)P 型 $\text{AgI}_x\text{Cu}_x\text{TiTe}$ 材料和 n 型 BiSb 合金材料。

1.1.2 温差电制冷器结构、制冷性能和设计方法的研究进展

为更加广泛地应用半导体制冷技术,国内外许多研究人员和学者十分重视半导体制冷器结构、性能和设计方法的研究,以设计出性能优越的半导体制冷设备。

国内研究主要集中在以下几个方面:(1)制冷过程中半导体制冷器工作电流和使用参数的关系,利用数学方法分析工作电流对最大制冷量,最大制冷温差和最大制冷系数的影响;在不同的温差下,按最大制冷系数设计和按最大制冷量设计其效果的差异;(2)在普通温差电偶对的 P 型和 N 型电偶臂之间淀积一层厚度适当的银膜,提高电偶对的制冷性能;(3)理论分析并得出结论,要使制冷器充分发挥它的功能,一是制成 PN 结的材料电阻率和导热系数要小,其温差电动势要大;二是通过

制冷器的电流要合适,且电源的脉动系数要小;(4)利用非平衡热动力学理论建立了设备内部冷热端温度场差分控制方程,得出了 COP 和制热系数的新的表达式,分析了汤姆逊效应的影响;(5)依据半导体制冷器传热的不可逆性,给出了不可逆传热时半导体制冷的优化准则,但是不可逆传热准则只能进行数值分析;(6)充分考虑半导体制冷器内外部的传热的不可逆性,引入能够表征内、外不可逆性装置的设计参数,对制冷功率进行了单目标优化;充分考虑热阻、热漏和焦耳热的不可逆性,利用有限时间热力学方法,建立了制冷功率、制冷系数与特征参量之间的基本优化关系,导出能够协调制冷功率、制冷系数与电流的参量优化准则。

国际上制冷器结构、性能和设计方法的主要研究:

在设计半导体制冷器时,B. J. Huang 指出,除了改善半导体制冷材料和制冷模块的结构,可以通过优化设计半导体制冷模块,减小半导体制冷模块理想 COP(制冷系数)和实际 COP 的差值,提高半导体制冷材料的实际制冷性能。指出研究半导体制冷器最大制冷量、最大制冷效率和最大温差同制冷器状态参数的关系是十分重要的,它将为半导体制冷器产品开发提供理论依据。

Buist, R. J. 先后利用有限单元的方法计算稳态状况下半导体制冷设备的特性,以及制冷器随时间的变化特

性,利用有限元的方法分析了半导体制冷材料随时间和温度变化的特性。

许多因素影响接触面的接触热阻(接触质量),其中包括:散热器表面的平整度,导热硅脂的性能,导热硅脂的污染状况,联结螺栓施加力的均匀度,半导体制冷片的厚度等。针对半导体制冷片和散热/制冷器表面的接触状况对半导体制冷散热器散热特性有显著影响的问题,Michael J. Nagy 详细介绍了一种新的瞬时测试方法。该方法能够精确可靠地描述半导体制冷片和散热器之间的热接触状况(接触热阻),并引入接点接触质量因子的概念。测试结果表明半导体制冷器的直接接触质量最差,使用导热硅脂的接触质量最好,也就是说其接触热阻最小。

X. C. Xuan 主要分析了瓷片的热阻和接触阻力对半导体制冷器的影响。模拟结果表明半导体制冷片的制冷特性和热电偶对的长度密切相关。当热阻增加,单位面积热电偶对数增加,上述关系更加明显。

Jun Luo 应用有限时间热力学理论优化分析了热换热器的高温面的换热面积和总的换热面积的比率。总换热面积和工作电流对半导体制冷冰箱制冷量和制冷效率有十分重要的影响。同时分析了半导体制冷冰箱使用的半导体制冷器的对数、赛贝克效应、半导体制冷材料的导

热率、热源的温度和半导体制冷材料的电阻对优化半导体制冷冰箱的制冷性能的影响。指出为了获得最大的性能价格比,在实际设计和应用半导体制冷冰箱的过程中,需要综合考虑所有的因素。

B. J. Huang 利用自制的试验装置,通过实验得出半导体制冷器的特性曲线,进而利用制冷器的特性测试结果判断半导体制冷器的物理特性,以及半导体制冷器制冷性能的经验关系式。利用试验结果,采用热网络模型的方法,系统分析了半导体制冷系统性能特性。在设计热电制冷器的过程中,把散热器的热阻作为关键的参数。同时研究分析了在最优制冷系数(COP)情况下的优化设计问题。无论是基于最优制冷量,还是基于可以利用的最大散热器,都可以实现最优化设计。

J. G. Stockholm 等通过建立数学模型,从热力学和传热学角度对热电制冷过程作了深入的理论讨论,并研究了电流、空气流量、热电材料厚度及特性对制冷性能的影响;M. Yamanashi 提出了热电制冷系统的优化设计新方法;Taylor 建立了热电制冷设备非稳态下温度场的简单模型;Kenichi 等提出了修正的 Ioffe 理论,并对稳态的数值模拟方法作了阐述;Ulrich 等对热电制冷和固态热离子制冷作了比较,并认为在现有已知的材料中,热电制冷更为有效;Nolas 也在这方面作了比较,并认为热离子制

冷前景广阔,但热电制冷在低温领域仍起重要作用;Xu-an 对多级半导体制冷器作了阐述,认为分离的电流不仅能提供大的制冷能力,而且有更高的制冷系数;Ghoshal 等探索强化热电制冷热端界面导热系数的办法,并分析了加压作用下的影响。

通过改进电臂的结构,设计特殊的电臂连接方式,同样可以改进电对的性能,两电臂按最佳截面积比制作时优值系数最高。

热电制冷堆是热电制冷主体,为尽可能提高其性能,增强机械强度和稳定性,在材料最优化的物理原理和制造工艺及性能测试上,人们也做了许多工作,并取得了很大的成果。

1.2 温差电制冷的优点及存在的问题

温差电制冷具有机械压缩式制冷无法比拟的优点,国内外热电制冷技术发展很快,应用范围越来越广,但仍存在许多问题需要改进和提高。

1.2.1 温差电制冷的优点

(1) 结构简单,无运动部件,无噪音,无磨损,无振动,寿命长,可靠性高;

(2) 不使用制冷剂,无泄漏,无环境污染;

(3) 负荷可调性强,可靠性高,制冷速度快,维修方

便;

(4) 操作具有可逆性,改变电源供电方向,即可从制冷转为供热;

(5) 可在失重或超重状态下运行;

(6) 体积小,重量轻,某些特殊场合有其独到的优势。

1.2.2 温差电制冷存在的问题

(1) 受材料制约,不能产生足够大的致冷量,只适合于要求产冷量小的领域;

(2) 电热堆元件采用高纯稀有材料,再加上工艺条件尚未十分成熟,导致元件成本比较高;

(3) 要求大电流的制冷热电制冷器,供电电流大,电压低,因而导致整流电流源体积大,质量大,应向减小电流,增大电压方向发展。

1.3 温差电制冷技术的应用

热电制冷器作为先进的无污染制冷器件,在工业、医疗、科研、国防等领域已经得到广泛的应用。大体可分为以下四个方面:(1)冷却某一对象,或者对某个特定对象进行散热,这种情况大量出现在工业电子领域中;(2)用于恒温器,小到对个别电子器件维持恒温,如 CPU 冷却器,大到恒温箱、空调器等;(3)制造成套仪器设备,如环

境实验箱、小型冰箱、各种物性测试仪器等；(4)民用产品，如冷藏烘烤两用箱、冷暖风机等。

在电子工业中，热电制冷器作为低温温度稳定器，用来提高电子元器件的性能。在热电制冷器产生的低温环境中，红外探测器性能明显提高，即响应时间缩短，灵敏度提高，响应波长展宽，背景噪音下降；光电倍增管暗电流和噪音降低；石英晶体振荡频率稳定等等。热电制冷器作为一种冷源，可以代替干冰，实现无冷媒的冷源，用于测量、控制和提高工艺性能。在真空扩散泵中采用冷阱，真空度可提高一个数量级。在实验室中，热电制冷器用于样品的凝固点、浊点分析和测定时，可对任意点进行简易可靠的温度控制，减小了通常用冰、二氧化碳干冰或机械制冷所带来的麻烦。热电制冷器可用于气象学中的露点温度测定、照片及 X 线底片定影显影、材料行业的低温物理性能实验、工业气体含水量的测定与控制等。在医疗和临床上，病理半导体冷冻机已得到广泛的应用。热电制冷器也使用在车辆、核潜艇、驱逐舰、深潜器、减压舱、地下建筑等特殊环境下的空调、冷藏和降湿装置。温差电制冷也逐渐应用在日常生活中，如半导体空调器、半导体冰箱、半导体恒温器、半导体饮水器、热电制冷的热管式换热器、冷冻式防潮箱等。具体应用及性能指标如下：