

半導體致冷

——器件制造及某些应用——

內部資料
注意保存

6
中国人民解放军京字一二九部队

半 导 体 致 冷

——器件制造及某些应用

毛主席语录

备战、备荒、为人民。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想。

……人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

前 言

在党的“九大”精神的鼓舞下，在伟大领袖毛主席关于“备战、备荒、为人民”的伟大战略思想的指引下，无产阶级文化大革命焕发出来的亿万人民的革命干劲，正以排山倒海之势推动着社会主义建设的新高潮。当前，作为新的工业革命起点的电子工业已经蓬蓬勃勃地发展起来。

半导体致冷也叫电子冷冻，是近代电子技术的一个分支。无产阶级文化大革命前由于叛徒、内奸、工贼刘少奇反革命修正主义路线的阻碍和摧残，半导体致冷工作局限在实验室范围，冷冷清清，没有推广应用，不为群众所知。“革命就是解放生产力，革命就是促进生产力的发展”，文化大革命以来半导体致冷工作兴旺起来，目前致冷材料、元件、电堆已经进入工业生产；工业战线、科研战线上许多部门开始采用半导体致冷技术，给这门技术的广泛应用开辟了道路。

由于“互通情报”不够，许多部门的同志仍然不知道半导体致冷，有的急需了解和采用半导体致冷技术苦于没有资料，我们遵照伟大领袖毛主席关于“要总结经验”的教导，总结以前的工作，写出这份资料，偏重于介绍器件的制造工艺，是为了向同志们介绍情况，在需要的时候可以参考我们介绍的办法，制造半导体致冷器。

这篇总结的后一部分是半导体冷冻生物制片技术和冷冻治疗器，白内障摘除器的研究报告。这些器件是在无产阶级文化大革命中，科研和医疗单位的同志突出无产阶级政治，抓革命，促生

产，开展社会主义大协作所取得的丰硕成果。特别是半导体冷冻切片技术，冲破了二氧化碳冷冻切片和石蜡切片在病理学界延续百余年的统治，实现了技术革新，攀登了世界先进水平，并且为贯彻伟大领袖毛主席“六·二六”指示，“把医疗卫生工作的重点放到农村去”创造了有利条件。深得革命的医务工作者的欢迎，1969年人民日报、光明日报、长江日报等报道了这项成果，目前正在推广使用。为了在全国范围内普及半导体冷冻制片方法实现快速病理检验工作，很需要交流已经取得的半导体冷冻制片经验。半导体冷冻切片这一部分总结报告是参加协作的铁道部直属铁路总医院病理科，中国医学科学院实验医学研究所同志和我们合编的。

这份总结免不了有不妥之处，欢迎同志们批评指正。

半导体致冷组

1970. 7. 北京

毛主席语录

马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。

感觉到了的东西，我们不能立刻理解它，只有理解了的东西才更深刻地感觉它。感觉只解决现象问题，理论才解决本质问题。

目 录

第 一 部 分

半 导 体 致 冷

第一章 半导体致冷原理及其应用

- 1.1 半导体致冷基本原理简介..... 1
- 1.2 半导体致冷器的特点及用途..... 7

第二章 半导体致冷材料的制备

- 2.1 用区熔方法制备半导体致冷材料.....17
 - 2.1.1 材料配方及合金制备.....18
 - 2.1.2 取向晶体的制备.....18
 - 2.1.3 小直径($\phi < 3\text{mm}$)取向晶体的制备.....19
- 2.2 取向晶体的温差电性能及其测量.....22
- 2.3 用粉末冶金法制备半导体致冷元件.....26
- 2.4 致冷材料的回收利用.....27

第三章 半导体致冷器的制作

- 3.1 半导体致冷器的基本结构.....31
- 3.2 半导体致冷器设计中常用的公式及经验数据.....32
- 3.3 半导体致冷电堆的制作.....43
 - 3.3.1 致冷元件的焊接.....43
 - 3.3.2 致冷电堆的制作.....44
 - 1. 空心电堆的制作.....44
 - 2. 隔板式电堆的制作.....45

3.	金属化陶瓷做连接片的电堆制作.....	45
4.	灌锡法电堆的制作.....	46
5.	细元件电堆制作.....	46
3.4	多级半导体致冷器.....	48
3.4.1	串联型多级致冷电堆.....	50
3.4.2	并联型多级致冷电堆.....	50
3.4.3	串并联型多级致冷电堆.....	52
3.5	半导体致冷电堆的散热方式.....	52
3.5.1	自然对流散热及强迫通风散热.....	52
3.5.2	液冷散热.....	57
3.5.3	环流散热.....	57
3.5.4	藉助于物质的熔化潜热进行散热.....	58
3.6	电绝缘导热层及铝的阳极氧化工艺.....	60
3.7	半导体致冷电堆的固定方法.....	63
3.8	半导体致冷器的老化问题.....	65
3.9	直流电源.....	66
第四章	半导体致冷技术发展和推广中的两个问题	
4.1	半导体致冷材料性能的提高.....	69
4.2	半导体致冷元件成本的降低.....	70
	结束语	
	附录: 国外半导体致冷器件	
	附表: 铜-康铜热电偶温度换算表	

第 二 部 分 (I)

半 导 体 冷 冻 切 片 技 术

研 制 概 况	1
---------------	---

第一章 生物切片半导体冷冻器的构造和性能

一、生物切片半导体冷冻器的制造	
1. 半导体温差电致冷原理简介	6
2. 生物切片致冷器的构造	8
二、实用的几种生物切片冷冻器	
1. 三种基本类型	11
2. 结构和性能的说明	14
三、致冷器致冷性能测量	
1. 致冷器温差和电流的关系	20
2. 产冷量 Q_0 和致冷效率	21
3. 水温对致冷温度的影响	30
4. 冷却速率	33
5. 可靠性	33
附件: 半导体致冷器用的整流电源	37
第二章 半导体冷冻制片技术	
一、引言	42
二、制片操作规程	42
三、几种特殊材料的制片方法	47
四、影响切片质量的几个关键	49
附件: 磨刀法的讨论	52
第三章 半导体冷冻切片的形态学特点 (附照片)	55
第四章 半导体冷冻制片固定方法的讨论及新旧两种 制片技术的比较	
一、引言	59
二、半导体冷冻制片固定方法	
1. 半导体冷冻切片中固定的目的及其特殊性	61
2. 半导体冷冻切片固定过程的讨论	63
3. 半导体冷冻制片固定方法的一则实例 (附照片)	67

三、半导体冷冻制片取代二氧化碳冰冻制片法·····	6 ⁹
第五章 半导体冷冻切片用于组织化学细胞化学	
一、半导体冷冻代替恒冷箱和冰冻干燥器·····	75
二、用半导体冷冻切片显示酶反应的几种方法(附照片)·····	77
第六章 半导体冷冻切片法的现状及今后发展方向	
一、切片设备的小型化·····	83
二、切片技术方面还存在的问题·····	85
三、利用半导体冷冻切片的优点更广泛地探索应用途径·····	87

第 二 部 分 (I)

半导体冷疗器及白内障摘除器

研制概况介绍·····	89
第一章 半导体冷冻治疗器	
一、半导体治疗器的结构和性能·····	92
二、半导体治疗器使用规则及注意事项·····	100
三、半导体治疗器门诊使用情况·····	101
第二章 半导体冷冻白内障摘除器	
一、半导体冷冻白内障摘除器的结构和性能·····	107
二、半导体冷冻白内障摘除器使用规则·····	113
三、半导体冷冻白内障摘除器临床使用情况·····	113
结束语 医用半导体致冷器件的现状和发展·····	116

第 一 章

半 导 体 致 冷 原 理 及 其 应 用

1.1. 半导体致冷基本原理简介

半导体致冷也叫温差电致冷，是建立在珀尔帖效应的原理上，当一块 N 型半导体和一块 P 型半导体联结成电偶对，在这个电路中接上一个直流电源，电偶上流过电流时，就发生能量的转移，在一个接头上放出热量，而在另一个接头上吸收热量。这个现象之所以发生，并且很显著，是由于 N 型和 P 型半导体构成电偶对，外电场使 N 型半导体中的电子与 P 型半导体中的空穴都朝向接头运动时，它们在接头附近发生复合，电子、空穴对复合前的动能和势能就变成了接头处晶格的热振动能量，于是接头处就有大量能量释放出来。如果电流的方向相反，电子、空穴离开接头，则在接头附近要产生电子、空穴对，电子、空穴对的能量得自晶格的热能，于是观察到吸热效应。电子、空穴对的复合与产生所释放和吸收的能量，其数量级为半导体的禁带宽度。实际上这种接头处发热和吸热的现象在任何两种导体构成的电偶中都会发生，只是由于效应很弱，不被人们所注意罢了。在两种导体构成电偶时，导体材料中参与导电的电子的平均能量不同，电子流由平均能量较高的导体迁移到平均能量较低的导体时，释放出多余的能量（发热），电子流的方向相反时，就需要吸收晶格的能量（吸热）。对于金属联成的电偶两臂，参与导电的自由

电子的平均能量之差很小，因而放热和吸热效应很微弱。

图 1.1 画出 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。

$$Q_p = \pi I \quad (1.1)$$

比例系数 π 叫做珀尔帖系数， π 的数值为：

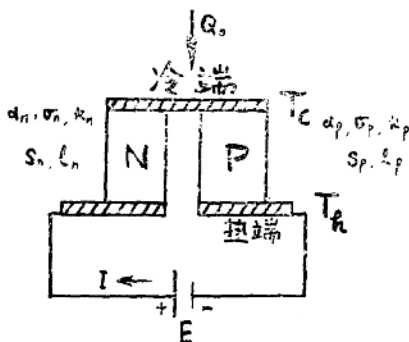


图 1.1 电偶对致冷示意图

$$\pi = (\alpha_p - \alpha_n) T \quad (1.2)$$

α_N , α_P 分别为 P 型和 N 型电偶臂的温差电动势率， T 为相应接头上的温度（°K 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，予以散热，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_H 的总和等于所吸收的珀尔帖热量时，即：

$$Q_p = Q_0 + Q_H \quad (1.3)$$

此时冷接头的温度达到平衡，（图 1.2）设温度为 T_c 。

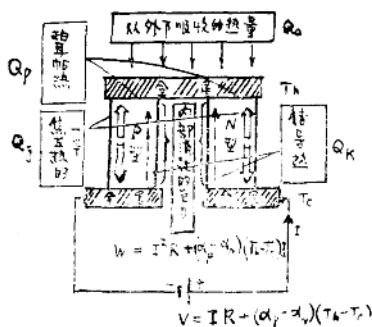


图 1.2 电偶回路的热平衡条件 $Q_0 = Q_p - Q_k - Q_j$

沿着电偶臂流入冷接头的热量 Q_H ，实际上有两个来源：1) 由温差电偶的热端向冷端传导的热量 Q_k

$$Q_k = K(T_h - T_c) \quad (1.4)$$

式中 K 是电偶臂的总热导，其值为：

$$K = \frac{k_n s_n}{l_n} + \frac{k_p s_p}{l_p} \quad (1.5)$$

式中 k_n , k_p , s_n , s_p , l_n , l_p 分别为 N 型和 P 型电偶臂的热导率，横截面积和长度。

2) 电流在电偶臂上放出的焦耳热的一半

即
$$Q_j = \frac{1}{2} I^2 R \quad (1.6)$$

其中 R 为电偶臂的总电阻，其值为：

$$R = \frac{l_n}{\sigma_n s_n} + \frac{l_p}{\sigma_p s_p} \quad (1.7)$$

式中 σ_N , σ_P 分别为 N 型、P 型电偶臂的电导率

$$\text{于是 } Q_0 = \pi I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

$$\text{或 } Q_0 = (\alpha_p - \alpha_n) I T_c - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c) \quad (1.8)$$

$$T_h - T_c = \frac{(\alpha_n - \alpha_p) I T_c - \frac{1}{2} I^2 R - Q_0}{K} \quad (1.9)$$

由 (1.9) 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 $\Delta T_{\max}$, 经过简单的运算可以得出, 当电流强度 I 为最佳值 I_m 时, 有 $\Delta T_{\max}$ 。

$$I_m = \frac{(\alpha_n - \alpha_p)}{R} T_c \quad (1.10)$$

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T_c^2 \quad (1.11)$$

$$\text{式中 } Z = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2}{R K} \quad (1.12)$$

Z 为温差电材料的优价系数, 此值直接决定致冷元件所能达到的最大温差 (图 1.3)。(10) 式的电流强度 I_m 是半导体致冷元件在最大温差 (也就是最大产冷量) 状态下的电流公式。在这个条件下, 一对电偶对上的电压降

$$V = IR + (\alpha_p - \alpha_n) \Delta T \quad (1.13)$$

$$\text{就变为 } V = (\alpha_p - \alpha_n) T_c + (\alpha_p - \alpha_n) \Delta T = (\alpha_p - \alpha_n) T_h \quad (1.14)$$

与致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, 有时要求致冷元件或致冷器工作在最大效率状态。致冷器的效率 η , 定义为单位电功率所能吸收的热量, 即 $\eta = \frac{Q}{W}$ 。

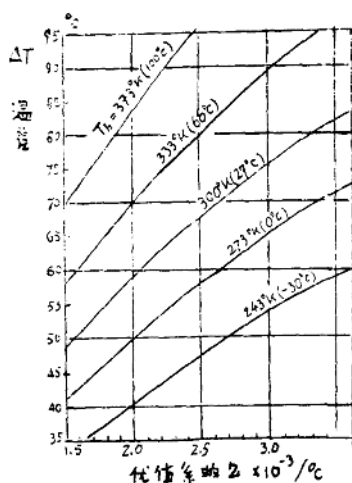


图 1.3 $Z \sim \Delta T_{\max}$ 关系

一对电偶对消耗电功率 W 。

$$W_0 = I^2 R + I(\alpha_p - \alpha_n) \Delta T \quad (1.15)$$

一对电偶对的致冷效率 η

$$\eta = \frac{Q_0}{W_0} = \frac{(\alpha_p - \alpha_n) I T_c - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)}{I^2 R + I(\alpha_p - \alpha_n)(T_h - T_c)} \quad (1.16)$$

经过简单的运算可以得出，当电流

$$I = I_0 = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)(T_h - T_c)}{[\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h - T_c)} - 1] R} \quad (1.17)$$

时，电偶对的效率最大，其数值为：

$$\eta_{\max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} + 1} \quad (1.18)$$

由上式看出，致冷材料的优值系数 Z ，直接影响致冷电偶的效率。效率也取决于温差（图1.4）。单独一对电偶的产冷量 Q_c 是很小的，在实际应用中是把若干对温差电偶排列成阵，组成半导体致冷电堆。根据现在致冷材料性能的水平，一对温差电偶，在热端无热负载（ $Q_h = 0$ ）的情况下，最大温差 $\Delta T_{max} = 75^\circ - 78^\circ\text{C}$ （热端保持 30°C ）。但是，实际使用中热损失总是存在的，即 $Q_h > 0$ ，一级半导体致冷电堆只能实现大约 60°C 的温差。为了得到更低的致冷温度，往往做成两级或三级的致冷器，目前最低能得到接近干冰的温度（ -78°C ）。电偶的效率与温差很有关系，当电偶吸热端温度接近或超过放热端温度时，致冷效率将大于1。（在最大效率工作状态）。

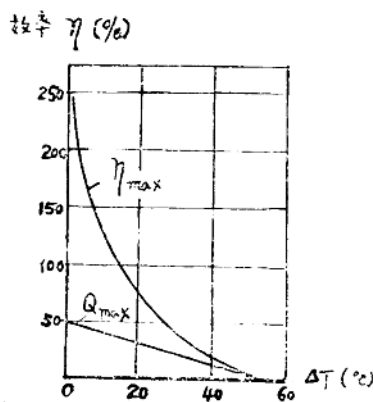


图 1.4 $\eta \sim \Delta T$ 关系

温差电偶哪个接头发热？哪个接头致冷？这是由电流方向决定。电流由 N 型半导体进入 P 型半导体的接头致冷，方向相反则发热。

电偶在热端放出的热量 $Q_{\text{热}}$

$$Q_{\text{热}} = Q_0 + W_0 \quad (1.19)$$

一对电偶在热端的放热效率 η' ，定义为单位电功率散发出的热量

$$\eta' = \frac{Q_{\text{热}}}{W_0} = 1 + \eta \quad (1.20)$$

可以看出，热端释放的热量比消耗电功率大，因此，利用半导体温差电原理做加热器是很有利的。

1.2. 半导体制冷器的特点及用途

半导体制冷器是藉助于电子在运动中直接传输能量来实现致冷的，因此它与通常的压缩式机械制冷和冷剂等比较有其特点。

(1) 半导体制冷器无机机械转动部分，因而无噪音、无磨损、寿命长、可靠性高、维修方便。

(2) 半导体制冷器体积可以做得很小。

(3) 冷却速度和致冷温度可以通过调节工作电流来控制，有很大灵活性。

(4) 可以可逆操作（电流反向）进行加热，加热效率很高（大于1）因此用来做高于室温到低于室温范围内的恒温器，有其独到之处。

目前，半导体制冷器的效率，在大容量的情况下，比压缩式制冷机低。但压缩式制冷机的效率随容量的减小而降低，而半导体制冷器的效率与容量无关。在产冷量20瓦以下的小容量制冷时，压缩式制冷机的效率下降到10—20%，比半导体制冷器的效率低（在温度差 $\Delta T < 50^\circ\text{C}$ 的工作条件下）。

半导体制冷中，电子和空穴在半导体—金属接头处能量的变化情况，机械压缩式制冷中制冷剂在冷凝、蒸发相变过程中焓的变