АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А. Ф. ИОФФЕ,
Л. С. СТИЛЬБАНС, Е. К. ИОРДАНИШВИЛИ,
Т. С. СТАВИЦКАЯ

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
АКАДЕМИИ НАУК СССР

*Утверждено к печати*
*Институтом полупроводников*
*Академии Наук СССР*

*

Редактор издательства *А. А. Фролов*
Технический редактор *Р. С. Певзнер*
Корректоры *Н. А. Браиловская* и *Т. М. Юдина*

*

РИСО АН СССР № 31—14В. М-33803. Подписано к печати 15/X 1956 г. Бумага $84\times108/_{32}$. Бум. л. $1^3/_4$. Печ. л. 5.74. Уч.-изд. л. 5.28. Тираж 15 000. Зак. № 765.
Цена 3 р. 70 к.

---

1-я тип. Изд. АН СССР, Ленинград, В. О., 9-я линия, д. 12.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

А. Ф. ИОФФЕ, Л. С. СТИЛЬБАНС, Е. К. ИОРДАНИШВИЛИ,
Т. С. СТАВИЦКАЯ

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва — 1956 — Ленинград

## ВВЕДЕНИЕ

В 1911 г. Альтенкирх [1] разработал теорию термоэлектрического охлаждения и получил термодинамические выражения для основных параметров термоэлектрического холодильника. Однако, исходя из естественного для начала XIX в. предположения, что наилучшими материалами для ветвей термопары являются металлы, подчиняющиеся закону Видемана—Франца, Альтенкирх пришел к ошибочному выводу, что термоэлектрические холодильники из-за малой экономичности не могут иметь практического значения.

В 1950 г. одним из авторов настоящей книги была разработана [2] теория энергетических применений полупроводниковых термоэлементов, в которой показано, что полупроводниковые холодильники могут соперничать с точки зрения экономичности с современными холодильными машинами. Через год в Лаборатории (ныне Институте) полупроводников АН СССР была начата работа по экспериментальной проверке этой теории. Изготовленная в 1953 г. модель домашнего холодильника обеспечивала холодильный коэффициент в 20% при снижении температуры воздуха внутри шкафа на 24° по отношению к температуре воздуха в комнате.

В настоящее время разработаны термоэлементы, которые обеспечивают снижение температуры более чем на 60°, что открывает возможность для ряда практических применений термоэлектрического охлаждения. Институтом полупроводников АН СССР совместно с отраслевыми институтами проводится работа по использованию полупроводниковых термоэлементов для понижения температуры и термостатирования отдельных блоков радиотехнических схем и других специальных приборов.

Целью настоящей книги является освещение вопросов современного состояния проблемы термоэлектрического охлаждения.

Глава I

# ТЕОРИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ОХЛАЖДЕНИЯ

## 1. Термодинамическая теория

Термоэлектрогенераторы основаны на использовании явления Зеебека. Если в цепи, состоящей из двух различных проводников, в местах контактов поддерживаются разные температуры $T_1$ и $T_0$, то в ней возникает электродвижущая сила

$$E=(\alpha_1-\alpha_2)(T_1-T_0), \tag{1}$$

где $\alpha_1$ и $\alpha_2$ — коэффициенты т.э.д.с.* ветвей термоэлемента по отношению к какому-либо эталонному материалу.

Термоэлектрическое охлаждение основано на обратном явлении — так называемом явлении Пельтье. Если в такую же цепь включить посторонний источник электродвижущей силы, то на одном контакте (спае) выделяется тепло, а на другом поглощается. Количество тепла, выделяющегося или поглощающегося в 1 сек., будет:

$$Q_{\text{П}}=\text{П}I, \tag{2}$$

где $I$ — сила тока и П — коэффициент Пельтье, связанный с коэффициентом т.э.д.с. соотношением

$$\text{П}=(\alpha_1-\alpha_2)\,T, \tag{3}$$

где $T$ — температура соответствующего спая.

* Здесь и далее сокращены так слова: термоэлектродвижущая сила.

Существует еще третье термоэлектрическое явление — явление Томсона, суть которого заключается в следующем: если вдоль проводника, по которому протекает электрический ток, существует перепад температур $T_1 - T_0$, то в дополнение к теплоте Джоуля в объеме проводника выделяется или поглощается, в зависимости от направления тока, теплота Томсона

$$Q_\tau = \tau (T_1 - T_0) I, \tag{4}$$

где $\tau$ — коэффициент Томсона, связанный с коэффициентом т.э.д.с. соотношением

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT}. \tag{5}$$

Мы вначале предположим, что в интервале температур $T_0$, $T_1$ коэффициент т.э.д.с. постоянен и, следовательно, $\tau = 0$. Точно так же будем считать постоянными коэффициенты теплопроводности и электропроводности ветвей термоэлемента.

Если спай, на котором выделяется тепло, поддерживать при постоянной температуре $T_0$, то другой спай будет охлаждаться до тех пор, пока сумма тепла, поступающего в него из окружающей среды ($Q_0$), и тепла, поступающего по ветвям термоэлемента ($Q_{т.}$), не станет равной поглощающейся теплоте Пельтье; условие стационарности, следовательно, имеет вид:

$$Q_п = Q_0 + Q_{т.}. \tag{6}$$

Поток тепла $Q_т$, приходящий к охлаждающемуся спаю по ветвям термоэлемента, состоит из двух частей: 1) потока теплопроводности

$$Q_{т.} = K(T_0 - T_1), \tag{7}$$

где $K$ — полная теплопроводность ветвей термоэлемента; 2) половины теплоты Джоуля, выделяющейся в объеме ветвей термоэлемента,

$$Q_{дж.} = \frac{1}{2} I^2 R. \tag{8}$$

(Нетрудно показать, что независимо от наличия перепада температур теплота Джоуля распределится поровну между холодным и горячим спаем). Следовательно, уравнение (6) может быть переписано в следующем виде:

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

или

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

Из формулы (10) следует, что при прочих равных условиях разность температур на термоэлементе ($T_0 - T_1$) будет максимальна, если холодный спай находится в условиях идеальной теплоизоляции ($Q_0 = 0$); если же холодный спай находится в тепловом контакте с каким-либо объектом, подлежащим охлаждению (например, с внутренним пространством холодильного шкафа или каким-либо прибором), то снижение температуры будет меньше. В обоих случаях термоэлемент работает как холодильная машина, в которой роль хладоагента выполняет электронный газ.

Основным параметром, характеризующим любую холодильную машину, является холодильный коэффициент

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{W}, \tag{11}$$

где $Q_0$ — количество тепла, отнимаемого в единицу времени от охлаждаемого объекта, и $W$ — затрачиваемая на это мощность.

В случае термоэлектрического охлаждения потребляемая мощность состоит из двух частей $W_{\text{дж.}}$ и $W_{\text{терм.}}$:

$$W = W_{\text{дж.}} + W_{\text{терм.}}. \tag{12}$$

Здесь: $W_{\text{дж.}}$ — мощность, выделяющаяся в ветвях термоэлемента, т. е.

$$W_{\text{дж.}} = I^2 R; \tag{12а}$$

$W_{\text{терм.}}$ — мощность, затрачиваемая на преодоление термоэлектродвижущей силы, т. е.

$$W_{\text{терм.}} = EI = (\alpha_1 - \alpha_2)(T_0 - T_1) I. \tag{12б}$$

Таким образом,

$$W = I[(\alpha_1 - \alpha_2)(T_0 - T_1) + IR] \tag{13}$$

и, согласно (9), (11) и (13),

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

Как видно из полученных выражений (10) и (14), разность температур на паре и холодильный коэффициент зависят от силы тока $I$. Приравняв производные $\frac{\partial (T_0 - T_1)}{\partial I}$ и $\frac{\partial \varepsilon}{\partial I}$ к нулю, мы можем найти оптимальные значения тока и соответствующие им максимальные значения разности температур и холодильного коэффициента. Простые вычисления дают следующие результаты:

1) разность температур $\Delta T = (T_0 - T_1)$ достигает максимального значения $\Delta T_{max.}$ при токе

$$I_m = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\, T_1}{R}; \tag{15}$$

при этом, если $Q_0 = 0$, то

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

где

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

2) холодильный коэффициент $\varepsilon$ достигает максимального значения при токе

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

---

* На стр. 26 имеется формула (14а).

и падении напряжения на термоэлементе:

$$\left.\begin{aligned} v_0 &= I_0R + (\alpha_1 - \alpha_2)(T_0 - T_1), \\ &\text{или} \\ v_0 &= \frac{(\alpha_1-\alpha_2)(T_0-T_1)\sqrt{1+\frac{1}{2}z(T_0+T_1)}}{\sqrt{1+\frac{1}{2}z(T_0+T_1)}-1}; \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

тогда

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

Предположим вначале для простоты, что обе ветви термоэлемента обладают одинаковой удельной теплопроводностью ($\varkappa_1 = \varkappa_2 = \varkappa$), одинаковой электропроводностью ($\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$) и равным, но противоположным по знаку, коэффициентом т.э.д.с. ($|\alpha_1| = |\alpha_2| = \alpha$). Примем также, что сечения ветвей $S_1$ и $S_2$ и длины $l_1$ и $l_2$ одинаковы: $S_1 = S_2 = S$; $l_1 = l_2 = l$.

При этих условиях

$$z = \frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}. \qquad (20)$$

Формулы (16) и (19) показывают, что при заданных условиях эксплуатации $T_0$ и $T_1$ холодильный коэффициент, а также максимальное снижение температуры целиком определяются величиной $z$, характеризующей эффективность термоэлемента; при возрастании $z$ холодильный коэффициент стремится к своему предельному значению:

$$\varepsilon_{max.} = \frac{T_1}{T_0 - T_1}. \qquad (21)$$

т. е. к холодильному коэффициенту идеальной машины.

Мы должны, следовательно, выяснить условия, при которых $z$ достигает своего максимального значения.

---

* На стр. 26 имеется формула (19а).

## 2. Условия максимальной эффективности термоэлементов

Свойства вещества, входящие в $z$ (коэффициент т.э.д.с. $\alpha$, электропроводность $\sigma$ и теплопроводность $\varkappa$) не независимы: все они являются функцией от концентрации свободных электронов (или дырок) $n$. Качественно эта зависимость представлена на рис. 1. Электропроводность $\sigma$, грубо говоря, пропорциональна концентрации носителей $n$. Термоэлектродвижущая сила $\alpha$, наоборот,

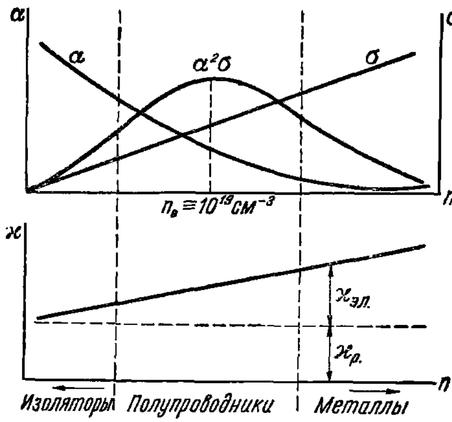


Рис. 1.

стремится к нулю при возрастании числа носителей и неограниченно возрастает в противоположном случае.

Теплопроводность $\varkappa$ слагается из теплопроводности кристаллической решетки $\varkappa_{р.}$ и электронной теплопроводности $\varkappa_{эл.}$:

$$\varkappa = \varkappa_{р.} + \varkappa_{эл.}; \tag{22}$$

$\varkappa_{р.}$ в первом приближении не зависит от $n$, $\varkappa_{эл.}$ пропорциональна $n$.

Как видно из графика, максимум числителя выражения *для* $z$ *оказывается лежащим в области концентраций* носителей $\sim 10^{19}$ см$^{-3}$, т. е. приблизительно в тысячу раз меньших, чем концентрация свободных электронов в металлах. Доля электронной теплопроводности по отношению к теплопроводности решетки при этом уже относительно невелика; поэтому максимум выражения для $z$ смещается незначительно в область меньшего числа электронов по сравнению с положением максимума $\alpha^2\sigma$. Величина $z$ мала в диэлектриках из-за ничтожно малой электропроводности, в металлах и металлических сплавах за счет низкого коэффициента т.э.д.с.

Эти качественные соображения позволяют понять, почему экономичность металлических термопар очень низка; именно этим и объясняется то, что термоэлектрические генераторы и холодильники не находили до последнего времени сколько-нибудь значительного применения в технике. Если же воспользоваться в качестве материалов для ветвей термоэлемента полупроводниковыми веществами и подобрать в них соответствующим образом концентрацию носителей, можно поднять эффективность термоэлементов в десятки раз.

Для того чтобы оформить эти качественные соображения количественно, мы должны воспользоваться выражениями для коэффициента т.э.д.с. электропроводности и теплопроводности, даваемыми квантовой теорией.

Ниже даны справедливые и для полупроводников и для металлов самые общие выражения коэффициента т.э.д.с. $\alpha$, электропроводности $\sigma$, теплопроводности $\varkappa$ и концентрации свободных носителей $n$ [3]. Все эти величины выражены в виде функций от приведенного химического потенциала $\mu^*$:

$$\mu^* = \frac{\mu}{kT}, \tag{23}$$

где $\mu$ — химический потенциал и $k$ — постоянная Больцмана. В настоящей книге нет необходимости выводить соответствующие формулы: читатель может найти это в ряде учебников, монографий и статей. Мы приведем формулы уже в окончательном виде:

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

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

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

$$\varkappa_{эл.} = \frac{16\pi m l_0(T)\,(kT)^{r+2}}{3h^3}\Big[(r+3)F_{r+2}(\mu^*) - \\ - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}^2(\mu^*)}{(r+1)F_2(\mu^*)}\Big]. \tag{27}$$

Здесь введены обозначения:

1) $l$ — длина свободного пробега электрона, зависящая от его энергии $\varepsilon$ и температуры; в общем случае эта зависимость имеет следующий вид:

$$l = l_0(T)\,\varepsilon^r, \tag{28}$$

где $r$ — показатель степени, определяемый механизмом рассеяния электронов $\Big($для атомных решеток $r=0$; для ионных ниже температуры Дебая $r=\frac{1}{2}$, выше температуры Дебая $r=1$; при рассеянии на ионах примеси $r=2\Big)$;

2) $F_{\frac{1}{2}}(\mu^*)$, $F_2(\mu^*)$ и т. д. — интегралы Ферми:

$$F_r(\mu^*) = \int\limits_0^\infty x^r f\,dx, \tag{29}$$

где $x = \frac{\varepsilon}{kT}$ — приведенная кинетическая энергия, $f$ — функция распределения Ферми:

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

Интегралы Ферми протабулированы [1], и задача о нахождении $\mu^*$, соответствующего максимальному значению $z$, может быть решена численно. Можно избрать, однако, и другой, значительно более удобный, путь решения задачи.

Если предположить, что оптимальное $\mu^*$ лежит в области концентраций носителей, при которых применима классическая статистика (т. е. $\mu^* < -2$), то выражения для электропроводности, теплопроводности и т. э. д. с. чрезвычайно упрощаются; в этом случае $\mu^*$, $\alpha$, $\sigma$ и $\varkappa$ могут быть выражены в виде явных функций от концентрации носителей $n$:

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

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

$$\sigma = enu, \qquad (33)^*$$

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

Если условие $\frac{\partial z}{\partial n} = 0$ дает действительно $\mu^* < -2$, то тем самым наше предположение будет оправданным.

Если подставить приведенные выше приближенные формулы в выражение для $z$, то условие $\frac{\partial z}{\partial n} = 0$ все же дает трансцендентное уравнение для определения оптимальной концентрации носителей; это уравнение может быть решено графически или методом последовательных приближений.

Мы несколько отложим его решение и пока пойдем на дальнейшее упрощение, а именно предположим, что при оптимальной концентрации носителей электронная теплопроводность составляет небольшую добавку к теплопроводности кристаллической решетки (что, вообще говоря, следует из графического решения). Если это предположение справедливо, то допустимо в первом приближении считать теплопроводность не зависящей от концентрации носителей и искать экстремальное значение числителя выражения для $z$, а затем ввести поправки методом последовательных приближений.

---

* На стр. 35 имеется формула (33а).

В таком виде задача решается чрезвычайно просто. Согласно (32) и (33),

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

Условие

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

дает два решения. Первое:

$$r + 2 + \ln \frac{2\,(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}{h^3} = 0, \qquad (35\text{а})$$

что соответствует минимальному значению $\alpha^2\sigma$, и второе:

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

или

$$\ln \frac{2\,(2\pi mkT)}{h^3 n} = r, \qquad (35\text{в})$$

или

$$\mu^* = r. \qquad (35\text{г})$$

Отсюда оптимальная т. э. д. с.

$$\alpha_0 = 2\frac{k}{e} = 172\ \frac{\text{мкв}}{\text{град.}}, \qquad (36)$$

оптимальная концентрация

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

и максимальное значение

$$z = 1.2 \cdot 10^{-7} \frac{u}{\varkappa_{\text{р.}}} \left(\frac{m}{m_0} \cdot \frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}} e^r, \qquad (37\text{а})$$

где $m_0$ — масса свободного электрона, $T_0$ — комнатная температура, равная $393^\circ$ K. (Здесь и в дальнейшем мы