

№1541

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ СТАЛИ и СПЛАВОВ  
Технологический университет



Кафедра технологии материалов электроники

**Ю. Г. ПОЛИСТАНСКИЙ**

# **ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Раздел: *Материалы для термоэлектрических преобразователей*

## **Учебное пособие**

для практических занятий студентов  
направления 550700 специальности 200100

Рекомендовано редакционно-издательским  
советом института в качестве учебного пособия

МОСКВА 2001

УДК 621.315.592: 621.362

П50

П50 *Ю.Г. Полистанский.* Технология термоэлектрических материалов: Раздел: Материалы для термоэлектрических преобразователей: Учеб. пособие – М: МИСиС, 2001. – 92с.

В учебном пособии излагаются основные теоретические представления о термоэлектрических явлениях, процессах теплопереноса и прохождении электрического тока, принципы работы термоэлектрического генератора и холодильника, приводятся сведения о термоэлектрических параметрах полупроводниковых материалов.

© Московский государственный  
институт стали и сплавов  
(Технологический университет)  
(МИСиС), 2001

ПОЛИСТАНСКИЙ Юрий Григорьевич

## **ТЕХНОЛОГИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Раздел: Материалы для термоэлектрических  
преобразователей*

### **Учебное пособие**

для практических занятий студентов направления 550700,  
специальности 200100

Рецензент Г.И.Кольцов

Редактор Е.И. Кемарская

---

Заказ 956

Объем 92 стр.

Тираж 300 экз.

Цена “С”

Регистрационный № 293

---

Московский государственный институт стали и сплавов,  
119991 Москва, Ленинский пр-т, 4  
Отпечатано в типографии издательства «Учеба» МИСиС,  
117419, Москва, ул. Орджоникидзе, 8/9

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	5
1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ.....	7
1.1 Эффект Зеебека .....	7
1.2. Эффект Пельтье.....	9
1.3. Эффект Томпсона.....	10
2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА. СООТНОШЕНИЕ ТОМПСОНА (ЛОРДА КЕЛЬВИНА) .....	12
3. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВЕ .....	17
4. ОСНОВНЫЕ ФОРМУЛЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА .....	23
5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ (ЭФФЕКТИВНОСТЬ) .....	28
5.1. Термоэлектрический холодильник .....	29
5.2. Термоэлектрический генератор .....	31
5.3. Зависимость термоэлектрической эффективности от основных физических параметров.....	32
6. ПАРАМЕТРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ДОБРОТНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКА .....	40
6.1. Концентрация носителей заряда .....	41
6.2. Коэффициент термо-ЭДС.....	43
6.3. Произведение $\alpha^2\sigma$ .....	44
6.4. Подвижность.....	45
6.5. Эффективная масса .....	46
6.6. Теплопроводность .....	47
6.7. Ширина запрещенной зоны.....	50
7. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЫБОР ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....	52
7.1. Общая оценка эффективности основных термоэлектрических материалов.....	52
7.2. Влияние температуры на термоэлектрические параметры полупроводниковых материалов.....	56
7.3. Перспективность существующих термоэлектрических материалов .....	57
7.4. Дополнительные требования к термоэлектрическим материалам .....	59

8. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.....	61
8.1. Низкотемпературные материалы.....	61
8.2. Материалы для охлаждающих устройств.....	63
8.2 Материалы для термогенераторов.....	69
8.2. Среднетемпературные материалы.....	73
8.3. Высокотемпературные материалы.....	83
Литература.....	91

# ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что электрические явления были открыты давно, использование их для преобразования энергии и для создания холодильных устройств было ограничено из-за недостатка знаний о свойствах применяемых материалов.

Развитие технологии производства полупроводников дало возможность получать новые материалы, пригодные для применения в термоэлектрических устройствах. Когда выяснилось, что с помощью полупроводниковых материалов можно изготовить термоэлементы с удовлетворительным К.П.Д., научный и технический интерес к таким материалам сильно вырос. Термоэлектрический метод преобразования энергии начинает серьезно претендовать на существенное место в малой и даже средней энергетике.

Полупроводниковые термоэлектрические материалы уже сейчас достаточно широко применяются в генераторах для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, в холодильниках, термостатах, агрегатах для кондиционирования воздуха, в измерительной технике. Возможность создания автономных, компактных, надежных и достаточно эффективных источников питания привлекало внимание и интерес широкого круга научных работников и инженеров-технологов.

Диапазон применения термоэлектрических источников питания велик: от энергоснабжения автономных метеорологических метеостанций, гидрографических навигационных буев до обеспечения энергией космических аппаратов. С повышением эффективности термоэлектрических материалов и увеличением коэффициента полезного действия термоэлектрических преобразователей все более реальной становится перспектива превращения термоэлектрических генераторов из вспомогательных в основные источники электроэнергии ряда наземных, морских, и космических агрегатов. Особенно широкие перспективы имеет сочетание термоэлектрических преобразователей с такими компактными и мощными источниками тепла, как ядерные реакторы и радиоактивные изотопы.

В решении проблем термоэнергетики помимо исследователей-физиков участвует большое число инженеров-исследователей, металлургов, материаловедов, технологов, теплотехников, конструкторов. Возрастает также роль подготовки специалистов в вузах стра-

ны, в том числе в Московском институте стали и сплавов на факультете полупроводниковых материалов и приборов, где проводятся исследования полупроводниковых материалов для термоэлектрических устройств. В научных исследованиях по данной тематике помимо профессорско-преподавательского состава кафедр принимают участие научные сотрудники, аспиранты, студенты. Значительное количество студенческих научно-исследовательских работ, в том числе и дипломных, посвящено проблемам термоэлектрической энергетики.

По теории термоэлектричества и свойствам полупроводниковых материалов написано несколько отечественных и зарубежных работ, однако в этих трудах многие важные вопросы термоэлектричества не рассматривались. С другой стороны, в опубликованных работах часто односторонне освещаются наиболее важные, с точки зрения авторов, проблемы, причем сведения и трактовка некоторых положений бывают противоречивы и неполны. Все это затрудняет работу исследователей, особенно начинающих, в области полупроводникового термоэлектричества.

В учебном пособии излагаются основные теоретические представления о термоэлектрических явлениях, о процессах теплопереноса и прохождения электрического тока, принципы работы термогенератора и холодильника, приводятся сведения о термоэлектрических параметрах полупроводниковых материалов.

Настоящая работа предназначена для студентов, выполняющих научно-исследовательскую работу в области полупроводниковых термоэлектрических материалов, а также может быть полезна аспирантам, инженерам, научным сотрудникам, занимающимся вопросами термоэлектричества.

# 1. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

К термоэлектрическим явлениям относятся три обратимых эффекта: Зеебека, Пельтье и Томпсона. Эти эффекты связаны с взаимным превращением тепловой энергии в энергию электрического тока, с переносом тепла и электричества. Известно, что потоки тепла и электрический ток представляют собой необратимые процессы, в то время, как эффекты Зеебека, Пельтье и Томпсона принадлежат к интересному и трудному для изучения классу физически обратимых явлений, в числе которых встречаются и необратимые процессы. Теория таких явлений не может быть строго изложена с помощью обычной термодинамической теории стационарных состояний. Это возможно только с помощью термодинамической теории необратимых процессов, что позволяет рассматривать одновременно изменение энтропии, вызванные необратимыми и обратимыми потоками энергии.

Но всё-таки первый теоретический анализ был выполнен на основах классической термодинамики в предположении, что термоэлектрические явления не связаны органически с процессом теплопроводности и с выделением тепла при прохождении тока.

В данном разделе рассматриваются термоэлектрические явления и определяются коэффициенты уравнений для изотропной среды с позиций классической термодинамики и статических закономерностей в термоэлектричестве.

## 1.1. Эффект Зеебека

*В цепи, состоящей из двух разнородных полупроводников, контакты которых находятся при разных температурах, возникает разность потенциалов, называемая термоэлектродвижущей силой (термо-ЭДС). Само же явление называется эффектом Зеебека. При небольшом перепаде температур между контактами (спаями) термо-ЭДС пропорциональна разности температур и зависит от природы материалов, из которых состоит данная цепь.*



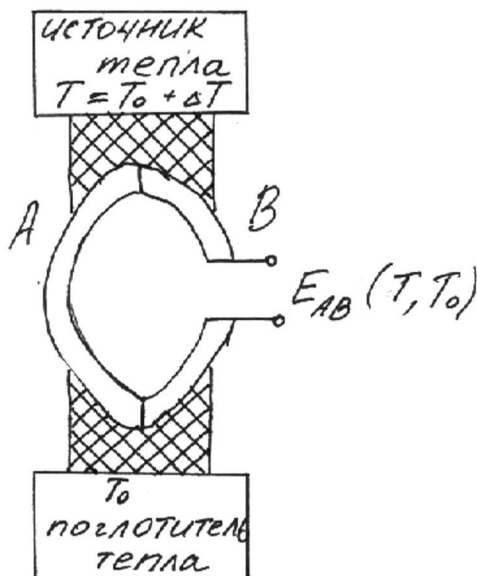


Рис. 1.1. Эффект Зеебека

На рис. 1.1 показана цепь, составленная из двух различных проводников  $A$  и  $B$ , при этом температура одного контакта  $T$ , другого –  $T_0$ . Термо-ЭДС ( $E_{AB}$ ), возникшая на контактах цепи, имеющих одинаковую температуру, описывается уравнением:

$$E_{AB} = \alpha_{AB} \Delta T, \quad (1.1)$$

где  $\alpha_{AB}$  – коэффициент термо-ЭДС (коэффициент Зеебека) для материалов  $A$  и  $B$ .

Величины  $E_{AB}$  и  $\alpha_{AB}$  считаются положительными, если электрический ток протекает у горячего спая от  $A$  к  $B$ . Опытные данные показывают, что для любой пары однородных проводников, подчиняющихся закону Ома, термо-ЭДС зависит только от природы проводников и температуры спаев и не зависит от распределения температуры между этими спаями. Так:

$$E_{T_0 T} = E_{T_0 T_1} + E_{T_1 T}, \quad (1.2)$$