1957 г. Июль Т. LXII, вып. 3

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

БИБЛИОГРАФИЯ

А. Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд. АН СССР, М. — Л., 1956, стр. 103, цена 3 р. 80 к., 20 000 экз.

А. Ф. Иоффе, Л. С. Стильбанс, Е. К. Иорданишвили, Т. С. Ставицкая. Термоэлектрическое охлаждение. Изд. АН СССР, М. — Л., 1956, стр. 108, цена 3 р. 70 к., 15 000 экз.

Широкое и весьма успешное применение полупроводников в радиотехнике, где они являются единственным средством решения многих актуальных технических проблем, несколько затмило, я бы сказал, другие важные использования полупроводников в технике. Между тем использование полупроводников позволяет решать многие важные задачи науки и народного хозяйства. К числу последних относится так называемая малая энергетика, т. е. проблема выработки и использования энергии (в особенности электроэнергии) до 100 *квт*. Малая энергетика имеет огромное значение в быту, технике связи, измерительной технике и т. д.

Рецензируемые монографии посвящены теории и практике использования термоэлектрических явлений в малой энергетике. Почему это важно? Дело в том, что обычные способы превращения тепловой энергии в электрическую всегда имеют в качестве промежуточной стадии превращение тепловой энергии в механическую, что приводит к излишним потерям. Использование термоэлектрических явлений позволяет провести превращение тепловой энергии в электрическую непосредственно. Кроме того, закономерности термоэлектрических явлений таковы, что здесь следует ожидать наибольшего коэффициента полезного действия.

Следует также подчеркнуть, что практически вопрос о применении термоэлектрических явлений в области малой энергетики мог встать лишь в связи с развитием физики полупроводников. Это объясняется тем, что в термоэлектрических процессах рабочим веществом является электронный газ. Но электронный газ всегда находится в каком-то веществе, в определенной среде, которая определенным образом влияет на его свойства. Оказывается, что именно в полупроводниках свойства электронного газа таковы, что они позволяют наиболее эффективным образом провести непосредственное превращение тепловой энергии в электрическую.

Какие цели преследуют рецензируемые монографии? Прежде всего они подытоживают результаты, полученные коллективом ученых, возглавляемым академиком А. Ф. Иоффе, при разработке вопросов применения термоэлектрических явлений в энергетике и опыт их практического использования, накопленный до 1954—1955 гг. Как указывает в предисловии к своей монографии А. Ф. Иоффе, дальнейшее развитие этой важной области требует содружества физиков, химиков, инженеров. Поэтому необходимо передать в руки химиков и инженеров необходимые знания и накопленный опыт. Этим и объясняется стиль написания обеих монографий, отличающийся большой ясностью, подробнейшим обсуждением физических механизмов рассматриваемых процессов, минимальным использованием математического аппарата и, вместе с тем, высоким научным уровнем изложения.

Монография академика А. Ф. Иоффе «Полупроводниковые термоэлементы» состоит из трех глав.

В главе 1-й — «Введение» — прежде всего приводится очень интересный исторический очерк открытия термоэлектрических явлений, описание последних и введение величин, их характеризующих. Анализируя развитие учения о термоэлектричестве с момента его возникновения 125 лет тому назад до наших дней и рассматривая последние работы, выполненные за границей, автор приходит к выводу, что имеющиеся в этих работах недочеты теоретической разработки проблем, а также недостаточность экспериментальных исследований не позволяют вскрыть все действительно имеющиеся возможности в этой области.

Далее в этой главе автор устанавливает термодинамические соотношения между различными коэффициентами, характеризующими термоэлектрические явления, подробно и очень наглядно выясняет связь между теплом Пельтье и потоком

энтропии через контакт и показывает, почему для расчета термоэлектрических явлений необходимо привлечение статистической теории. В следующем параграфе этой же главы излагаются основы статистической теории термоэлектрических явлений, подробно рассматриваются механизмы возникновения термоэлектродвижущей силы как в случае наличия носителей тока одного знака, так и в случае биполярной диффузии. Здесь же анализируются важнейшие в физике полупроводников понятия эффективной массы и дырки.

Заканчивается глава сводкой расчетных формул и общим обзором опытных фактов, относящихся к температурной зависимости термоэдс. Автор указывает, что в основном, в пределах температур, с которыми приходилось иметь дело, изложенная теория термоэлектрических явлений дает близкие к непосредственно получаемым из опыта значениям величины термоэдс и потому может быть положена в основу расчетов термоэлектрических генераторов.

Центральной в книге является глава 2-я — «Термоэлектрические генераторы». Здесь автор излагает прежде всего разработанную им в 1950 г. и подтвержденную впоследствии экспериментально теорию термоэлектрических генераторов, в которой впервые дается правильный вывод коэффициента полезного действия термоэлектрического генератора. Основная физическая проблема, которая здесь стоит перед автором, заключается в следующем. Хотя сами термоэлектрические явления и являются, в известном смысле, обратимыми, они всегда неизбежно сопровождаются необратимыми процессами, главнейшими из которых являются передача тепла от горячего спая к холодному вследствие теплопроводности, выделение джоулева тепла. Поэтому, если даже построить «идеальный» термоэлектрический генератор, в котором были бы уничтожены все потери, вызванные конструкцией прибора (несовершенство тепловых и электрических контактов и т. п.), то даже в этом случае коэффициент полезного действия такого генератора был бы меньше к. п. д. идеального цикла Карно. Поэтому главнейшей задачей теории термоэлектрических генераторов является установление влияния перечисленных выше факторов на к. п. д. термоэлектрического генератора. Именно эту задачу и решает А. Ф. Иоффе в первом разделе 2-й главы, пользуясь весьма элементарными средствами. При этом А. Ф. Иоффе получает важнейший результат, который заключается в том, что эффективность термоэлектрического генератора определяется величиной $z = \frac{\alpha^2\sigma}{\varkappa}$, где α — дифференциальная термоэдс, σ — удельная электропроводность, $\varkappa$ — коэффициент теплопроводности. Чем больше z, тем больше к. п. д. термоэлемента.

В заключительной части этого раздела автор приводит графики, таблицы и приближенные формулы для быстрого расчета к. п. д. термоэлементов.

Полученный А. Ф. Иоффе основной результат — определяющее значение величины z — позволяет подойти к научно обоснованному выбору наиболее подходящих для термоэлектрических генераторов веществ. В самом деле, величины α и σ зависят от концентрации носителей тока и их подвижности. Имеются классы полупроводников, температурные зависимости подвижности носителей тока в которых хорошо изучены экспериментально, а для некоторых из них имеется также строгое теоретическое обоснование. Это позволяет отобрать наиболее эффективные полупроводники среди известных и поставить вопрос о синтезе новых полупроводников с наиболее подходящими для создания термоэлектрических генераторов свойствами. Несколько хуже обстоит дело с коэффициентом теплопроводности $\varkappa$. Законченной теории теплопроводности еще не существует. Вместе с тем основные потери в термоэлементе происходят именно в результате передачи тепла от горячего спая к холодному вследствие теплопроводности. Поэтому А. Ф. Иоффе и А. В. Иоффе предприняли в последние годы специальные исследования теплопроводности полупроводников.

Для того чтобы уменьшить потери вследствие теплопроводности, необходимо выбирать материалы с меньшим $\varkappa$. Но, как известно, теплопроводность полупроводников (и металлов) складывается из двух частей $\varkappa = \varkappa_{фон.} + \varkappa_{эл.}$, где $\varkappa_{фон.}$ — теплопроводность, обусловленная фононами, и $\varkappa_{эл.}$ — электронами. Как известно, конечная величина теплопроводности обусловлена рассеянием как фононов, так и электронов. Опытами А. Ф. Иоффе и его сотрудников в последние годы было установлено, что условия рассеяния фононов и электронов в полупроводнике различны. Их можно менять, вводя те или иные примеси и таким образом менять соотношения между $\varkappa_{фон.}$ и $\varkappa_{эл.}$ в желательном направлении. В частности, можно вводить такие примеси, которые сильно рассеивают фононы и почти не влияют на электроны. Это достигается, например, путем синтеза тройных систем из двух изоморфных соединений, скажем, PbSe + PbTe, как это подробно описано во второй из рецензируемых здесь монографий. Таким образом, теория действительно позволяет ставить вопрос о создании специальных материалов для термоэлектрических генераторов. Как указывает автор, реальные полупроводниковые термоэлементы имеют

сейчас к. п. д. 10%. Серьезность этого достижения может быть отчетливо понята, если учесть, что в металлических термоэлементах к. п. д. имеет порядок величины 0,2%. Рассматриваемый раздел монографии заканчивается формулировкой общих условий, необходимых для достижения возможно более высоких к. п. д.

В заключение 2-й главы автор рассматривает вопрос об эффективности вакуумных термоэлементов, в которых отсутствуют потери на теплопроводность, но имеются потери на лучеиспускание. Показывается, что в области высоких температур к. п. д. такого термоэлемента может составить также 10%, а в комбинации с полупроводниковым термоэлементом к. п. д. батареи можно довести до 20%. Возможность практического использования такого типа сложного термоэлектрического генератора определяется в конечном счете достижимой плотностью эмиссионного тока.

В главе 3-й — «Другие применения термоэлементов» — кратко описаны различные другие применения термоэлементов. Сперва разбирается вопрос о получении холода с помощью термоэлементов. Здесь получается и анализируется выражение для холодильного коэффициента. Показывается, что для эффективности холодильного устройства решающее значение имеют условия теплопередачи от спаев термоэлементов в окружающую среду.

В следующих разделах кратко рассматривается термоэлектрический подогрев (который оказывается выгоднее прямого подогрева джоулевой теплотой при небольших перепадах температур), обсуждается возможность более эффективного использования полупроводников в измерительной технике (рациональный выбор материалов для термостолбиков), использование термических напряжений в полупроводниках для построения звуковых генераторов и, наконец, влияние теплоты Пельтье на процесс кристаллизации. Указывается, что зонную плавку можно вести не путем взаимного перемещения образца и печи, а путем пропускания тока.

В приложении даются сводка основных формул для вычисления термоэлектрических свойств полупроводников при наличии вырождения электронного газа и сводка таблиц функций Ферми.

Коллективный труд А. Ф. Иоффе, Л. С. Стильбанса, Е. К. Иорданишвили и Т. С. Ставицкой посвящен вопросу, который в ранее рецензируемой монографии был рассмотрен лишь вкратце,— термоэлектрическому охлаждению. Монография состоит из трех глав.

Глава 1-я посвящена теории термоэлектрического охлаждения. После краткого изложения термодинамической теории термоэлектрических явлений авторы переходят к детальному исследованию эффективности термоэлементов на основе статистической теории и к обсуждению рационального подбора полупроводников для холодильного устройства. В результате анализа авторы приходят к выводу, что наиболее перспективными для холодильных устройств являются термоэлементы, построенные из полупроводников с вырожденным электронным газом или полуметаллы. Далее подробно исследуется влияние теплоты Томсона на энергетический баланс термоэлемента и показывается, как следует изменить формулу для к. п. д., чтобы учесть тепло Томсона.

В следующем разделе рассчитывается к. п. д. многокаскадной батареи и показывается, что увеличивать число каскадов более двух не имеет смысла. В заключительном разделе 1-й главы даются основы теории термоэлектрических батарей — обсуждается рациональный выбор соотношений сечений ветвей термоэлементов, дается расчет однокаскадной батареи и исследуется влияние отступлений от оптимальных условий.

В главе 2-й — «Экспериментальные исследования термоэлектрических свойств полупроводников» — прежде всего рассматриваются методики измерения коэффициента Пельтье и Томсона, термоэдс, электропроводности, подвижности и концентрации носителей. Рассматриваются методы измерения электропроводности и эффекта Холла на постоянном и переменном токах. Этот раздел представит большой интерес для тех читателей, которые захотят самостоятельно предпринять соответствующие экспериментальные исследования.

После этого авторы переходят к обсуждению результатов экспериментального исследования термоэлектрических свойств полупроводников. Сначала рассматриваются результаты измерений явлений Пельтье и Томсона для ZnSb и PbTe и выясняется, в какой мере выполняются термодинамические соотношения между термоэлектрическими коэффициентами. Можно считать установленным, что в пределах погрешности опыта термодинамические соотношения выполняются. Отметим, что последнее обстоятельство не является тривиальным, так как при выводе термодинамических соотношений между термоэлектрическими коэффициентами помимо законов классической термодинамики используется еще принцип симметрии кинетических коэффициентов Онзагера. Далее следуют детальные исследования термоэлектрических свойств теллуристого и селенистого свинца и твердого раствора PbTe — PbSe, так как эти вещества до последнего времени являлись наилучшим материалом для термоэлементов. У этих веществ температурная зависимость подвиж-

ности имеет вид $u \sim aT^{-s}$, $s = 2{,}5$; 3. Эта температурная зависимость не находит объяснения в современной теории полупроводников. Однако, если ее принять, то экспериментальные и теоретические значения термоэлектрических коэффициентов будут совпадать, при одновременном учете вырождения электронного газа. Последний раздел 2-й главы посвящен сравнению теории термоэлектрического охлаждения с опытом и представляет особый интерес ввиду того, что такая проверка проводится, насколько известно рецензенту, впервые. Здесь прежде всего анализируется температурная зависимость произведения $\alpha^2\sigma$, входящего в числитель величины z, определяющей, в основном, эффективность термоэлемента. Сравнение опытных и теоретических данных говорит о качественном согласии между ними и, вместе с тем, о некоторых расхождениях, выяснение природы которых требует дальнейших исследований. Далее описывается установка для измерения холодильного коэффициента и максимального снижения температур. Если принять наблюдаемую на опыте температурную зависимость величины z, то оказывается, что изложенная в 1-й главе теория термоэлектрического охлаждения хорошо согласуется с опытом.

Глава 3-я посвящена применению термоэлектрического охлаждения. В этой главе имеются следующие разделы:

1. Домашний холодильник. В этом разделе подробно рассмотрены конструкция термобатареи, тепловые контакты между радиаторами и термоэлементами, конструкция радиаторов, расчет термобатареи и испытание холодильника, а также описаны последние модели термоэлектрических холодильников, созданных в 1954 г. В настоящий момент можно утверждать, что термоэлектрические холодильники уже сейчас могут быть более экономичны, чем холодильники абсорбционного типа, хотя и менее экономичны, чем компрессионные холодильники, холодильный коэффициент которых достигает 80—100%. Для достижения такого холодильного коэффициента у термоэлектрических холодильников надо улучшить термоэлектрические свойства вещества термоэлементов (повысить z).

2. Другие применения термоэлектрического охлаждения. Уже в настоящее время можно указать области, где термоэлектрические холодильники имеют неоспоримое преимущество перед всякими другими способами охлаждения. Это имеет место тогда, когда нужно охлаждать небольшие объекты, в частности, например, термостатирование полупроводниковых узлов радиоприемников. В этом разделе рассматриваются различные такого рода применения: применение холодильных термоэлементов в метеорологии, глубокое охлаждение с помощью трехкаскадной батареи (было достигнуто снижение температуры от +20° С до —40° С), комбинированное охлаждение — когда в качестве первого каскада был взят холодильный агрегат от электрохолодильника «ЗИЛ—МОСКВА», который давал снижение до —30÷ —32° С, и двухкаскадная термоэлектрическая батарея, которая давала дальнейшее снижение до —63° С при комнатной температуре +23° С. В дальнейшем был использован в качестве последнего каскада термоэлемент с улучшенной отрицательной ветвью, который давал снижение до —78° С при общем перепаде температур 102° С. Далее рассматривается термостатирование радиотехнических приборов и блоков. В разделе «Данные иностранной литературы» отмечается, что по данным иностранной литературы весной 1955 г. максимальное снижение температуры, достигнутое английскими учеными, составляло 37° С.

В заключение указывается, что данные, приведенные в монографии, основаны на результатах, полученных 1,5 года назад, и что в настоящее время в распоряжении авторов имеются термоэлементы, обладающие значительно лучшими показателями. Есть все основания предполагать, что в ближайшем будущем экономичность термоэлектрических холодильников превзойдет экономичность компрессионных и область применения термоэлектрического охлаждения, где уже сейчас последнее имеет неоспоримое преимущество перед другими способами охлаждения, значительно расширится.

Необходимо подчеркнуть, что рецензируемые монографии представляют интерес не только с точки зрения рассматриваемых в них специальных вопросов. Не говоря о том, что весьма поучительно изложенное в них применение теории полупроводников для решения чисто прикладных задач, большой интерес представляют для всякого занимающегося физикой полупроводников развитая в них теория энергетических превращений в полупроводниках, ряд новых экспериментальных результатов и новых, высказанных в них, идей.

Монографии, несомненно, с интересом прочтут физики, химики и инженеры.

А. Г. Самойлович