Bi_2Te_3 化合物半導体を用いた熱電冷却 の大気中における過渡特性[†]

餌 取 寛 次*

東京大学工学部 東京都文京区本郷 7-3-1

(昭和 43 年 7 月 30 日受付)

Transient Behavior of Thermoelectric Cooling with Bi_2Te_3 Compound Semiconductors in Atmosphere

Kanji ETORI

(Faculty of Engineering, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo)

(Received July 30, 1968)

Transient behavior of thermoelectric cooling with a semiconductor thermocouple is studied experimentally and compared with the theoretical calculations, taking into account the initial temperature distributions in the thermocouple elements and the effect of heat exchange with the surrounding atmosphere at the surface.

In the present work, theoretical analyses and numerical calculations of the response of Peltier cooling at the cold junction are made on the assumption that a factor of heat exchange with the surrounding media including the atmosphere depends on the ratio of the heat transfer coefficient of the surface to the thermal conductivity of the elements under various conditions concerning the above factor and the DC current pulse applied. The above analyses are, except for the temperature near dew-point, in fairly good agreement with the experimental facts of thermoelectric cooling with $(\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3)\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$ compound semiconductors in atmosphere.

1. 緒 言

最近の半導体研究で開発された適当な化合物を選べば、Peltier 効果を利用した熱電冷却によってかなりの温度降下を生じさせることができるようになった。特に Te-Bi 系合金を用いれば真空中で 50~70 度におよぶ温度降下が得られるので実用上おおいに期待されるようになった。

このような熱電冷却の静的特性に関する研究は、Altenkirch¹⁾ により始められ、Goldsamid²⁾、内山³⁾ および Joffe⁴⁾ などによって物理的考察がなされてきている。また半導体素子に対する効率を主眼とした実用上の解析は Rittner⁵⁾、Sheman ら⁶⁾、Littman and Davidson⁷⁾ および Varga et al.⁸⁾ らによって意欲的になされている。さらにその冷却度の実験的、

技術的問題については Joffe⁹⁾、菅¹⁰⁾、青木^{11),12)} および Hänlein¹³⁾ らによって詳しくなされているが、いずれも定常特性に関してである。いっぽう熱電半導体素子に対する冷却の動的特性に関する研究は最近約 10 年間くらいのものであり、その目的として急速な冷却作用を利用した電子冷凍¹⁴⁾や露点温度計への応用¹⁵⁾、赤外線検出器の検出素子の感度をたかめるために、その電子部品に対する適応冷却への温度の制御などがある¹⁶⁾。さらに生理医学的応用として、生体神経の冷刺激に対する応答速度の測定¹⁷⁾や、低体温手術および生体局所の冷却による病状診断¹⁸⁾などがある。その他熱電素子を用いた精密なミリ波カロリメータやレーザ用カロリメータへの応用など多彩なものがある。また測定技術への応用の一例として熱的に破壊しやすい半導体材料や熱化学的反応性物質の熱物性値(熱伝導率または熱拡散率)を求める場合に、Peltier 吸熱による冷却パルスを用いた測定が考えられる。これらの

[†] 応用物理学会で発表(昭 42・4・1)

* (現) 宮崎大学工学部応用物理学教室

目的を十分にはたすためには熱電冷却の動的な解析が必要とされる。

いままでになされている動的な解析はそれほど多くなく, Stil'bans and Fedorovich²⁰⁾, MacDonald et al.²¹⁾ および Gray²²⁾ らの仕事あげられる。Stil'bans らは熱電素子への接触金属 (冷接点接続) の温度変化による熱量の移動を考慮し, MacDonald らは極低温でのふるまいを素子の単位熱容量に対する冷接点でのその比が 0 か ∞ の場合に限って計算している。また Gray は熱エネルギーバランスの関係式を変換関数を用いて解析を行ない実験との対応を論じている。以上三者の場合いずれも外部からの熱交換はなく, 素子の初期温度はいたるところ一定と仮定されている。真空中に近い状態でなされた実験については上記の解析も近似的に成り立つものと思われるが, 多くの場合には大気中での使用が必要であり, 大気の影響や, 外部接触物体などに対する表面熱伝達の問題が重視されてくる。特に温度の高い物体の適応冷却や気体または液体中での温度制御などでは, 外部との熱交換の問題が無視し得なくなる。この表面熱伝達については Rolinger²³⁾ が考慮して解析を行なっているが, 問題を簡単化するために定常の場合のみに限定している。

本報告では, 熱電半導体素子の温接点と周囲大気との間に温度差がある場合には, 素子 ($0 < x < l$) の初期温度が分布するとした。また時刻 $t > 0$ で加えられる電流と表面熱伝達率に依存する因子 ω の両者の種々の値に対して, どのように素子の温度分布が変化するかを計算し, さらに異なる値の電流パルスによって Peltier 接点に現われる冷却の応答を解析し, その数値計算を行なった。この解析の結果の式を $\omega \rightarrow 0$ とおくと, Madigan et al. が熱拡散の式を Kernel 変換することによって求めた解析結果^{24), 25)} とまったく一致することを示した。いっぽう熱電半導体素子対として p 形 ($\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$; Te 添加), n 形 ($\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$; AgI 添加) 化合物半導体を用いて大気中にて実験し, 理論解析による値との比較を行なった結果, 露点でのずれを除いてはかなりよい一致が認められたことが報告される。

2. モデルとそれを表現する

方程式との定式化

熱電半導体による冷却のモデルは n 形および p 形で対をなし, その p-n 接点および p, n それぞれの端子はともに Al の薄い板にて接着されている。この端子に直流電源が接続されていて半導体素子の n→p の方向に電流が加えられ, 冷接点 ($x=l$) で Peltier 吸

Fig. 1 Thermoelectric cooling device

熱をなし, 温接点 ($x=0$) で Peltier 発熱をなすが, この点では一定温度 T_h に制御されている。このモデルを Fig. 1 に示す。さらに素子内では電流による Joule 熱の発生があり, 電流の方向によって n 形および p 形の半導体素子内にそれぞれ Thomson 熱の吸収と発生がある。また素子の側面および冷接点表面は大気と接しており相互に熱交換がなされるものとする。以上を考慮すると 1 次元での熱エネルギーバランスの式が次のように表わされる。

$$a\rho_n c_n \frac{\partial T_n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a\lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial x} \right) + I \cdot \tau_n \frac{\partial T_n}{\partial x} - ph_n(T_n - T_s) - p\epsilon\sigma(T_n^4 - T_s^4) + \frac{\rho_{rp} I^2}{a} \quad (1)$$

$$a\rho_p c_p \frac{\partial T_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(a\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \right) - I \cdot \tau_p \frac{\partial T_p}{\partial x} - ph_p(T_p - T_s) - p\epsilon\sigma(T_p^4 - T_s^4) + \frac{\rho_{rp} I^2}{a} \quad (2)$$

(1) および (2) 式での n, p の添字はそれぞれ n 形, p 形の半導体を示す。 a, ρ, c, λ はそれぞれ素子の断面積 (cm^2), 比重 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 比熱 ($\text{cal}\cdot\text{deg}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$), 熱伝導率 ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$) を示し, $\tau, p, h, \sigma, \epsilon$ および ρ_r はそれぞれ Thomson 係数 ($\text{V}\cdot\text{deg}^{-1}$), 素子の周長 (cm), 表面对流熱伝達率 ($\text{cal}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{deg}^{-1}$), Stefan-Boltzmann 定数 ($\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{deg}^{-4}$), 表面熱放射率 ($0 \leq \epsilon \leq 1$) および比抵抗 ($\Omega\cdot\text{cm}$) を示す。さらに I は素子を通る電流 (A) であり, $T = T(x, t, j)$ は素子の位置 x , 時刻 t および電流密度 $j (= I/a)$ における温度 ($^{\circ}\text{K}$) を示す。 T_s は周囲大気 of 定常温度 ($^{\circ}\text{K}$) とする。

次に初期条件および境界条件は, 冷接点 ($x=l$) に

において Peltier 吸熱と周囲からの熱伝達があることを考慮すると,

$$T_n(x, 0, 0) = T_p(x, 0, 0) = T(x, 0, 0) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} -a\lambda_n \frac{\partial T_n}{\partial x} \Big|_{x=l} - a\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial x} \Big|_{x=l} \\ = \Pi_l \cdot I - H(T_s - T(l, t, j)) \end{aligned} \quad (4)$$

$$T_n(0, t, j) = T_p(0, t, j) = T_h \quad (5)$$

となる. ここに Π_l は冷接点 ($x=l$) における Peltier 係数 (V) とし, $H=2a(h+4\epsilon\sigma T_s^3)$ を示す. また, $h=(h_n+h_p)/2$ とし, $4T_s^3$ は $(T(l, t, j)-T_s)/T_s \ll 1$ の条件を仮定して $T_n(l, t, j)=T_p(l, t, j)=T(l, t, j)$ とおき, $T^4(l, t, j)-T_s^4 \doteq 4T_s^3(T(l, t, j)-T_s)$ の近似によって導かれたものである. $T_n(x, t, j) \doteq T_p(x, t, j)=T(x, t, j)$ とおくと (1), (2), (3), (4) および (5) 式は次のように置きかえられる.

$$\begin{aligned} \left(\frac{l}{K}\right) \frac{\partial \theta(X, t, j)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta(X, t, j)}{\partial X^2} \\ - \omega^2 \theta(X, t, j) - Rj^2 + \omega^2 \theta_0 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\theta(X, 0, 0) = f(X) \quad (7)$$

$$\frac{\partial \theta(X, t, j)}{\partial X} \Big|_{X=1} = \frac{l\Pi_l j}{2\lambda} - L\omega^2(\theta(1, t, j) - \theta_0) \quad (8)$$

$$\theta(0, t, j) = 0 \quad (9)$$

ここに, $\theta(X, t, j) = T_h - T(x, t, j)$ および $\theta_0 = T_h - T_s$ とする.

$\lambda, \rho c, \rho_r$ はそれぞれ n 形および p 形素子についての平均値を示すものとし, $K = \frac{\lambda}{\rho c}$, $R = \frac{\rho_r l^2}{\lambda}$, $\omega^2 = \frac{1}{2p\lambda}$, $\frac{H}{L^2}$, $L = \frac{a}{pl}$ および $X = \frac{x}{l}$ とする. Thomson 効果による熱は n, p のそれぞれの半導体素子では逆符号であるため冷接点では相殺されるものとし, この接点以外では $\theta(X, t, j)/T_h \ll 1$ として無視し得るものと仮定する. さらに $\rho, c, \lambda, \rho_r, h$ などの係数は温度に依存

せず一定とする.

3. 初期および定常温度分布

$t=0$ では $j=0$ において (6), (7), (8) および (9) 式をとくと,

$$\theta(X, 0, 0) = \theta_0 \left[1 - \frac{\cosh \omega(1-X) + \omega L \sinh \omega(1-X)}{L\omega \sinh \omega + \cosh \omega} \right] \quad (10)$$

となる. この (10) 式で表わされる初期温度分布の ω に対する変化を Fig. 2 に示す.

さらに電流印加による定常温度分布は $t \rightarrow \infty$, $j \neq 0$ と置くことによって,

$$\begin{aligned} \theta(X, \infty, j) = \theta(X, 0, 0) + \frac{\{l\Pi_l j\}/(2\lambda)}{\omega(L\omega \sinh \omega + \cosh \omega)} - \frac{Rj^2}{\omega^2} \\ \times \left[1 - \frac{L\omega \{\sinh \omega X + \sinh \omega(1-X)\} + \cosh \omega(1-X)}{L\omega \sinh \omega + \cosh \omega} \right] \end{aligned} \quad (11)$$

で表わされる. この式より $\partial \theta(1, \infty, j)/\partial j = 0$ とおくと冷接点における最大温度降下をもたらし電流値 j_{opt} (=最適電流値) が求まる.

$$j_{\text{opt}} = \left(\frac{l\Pi_l}{4\lambda R} \right) \cdot \frac{\omega \sinh \omega}{\cosh \omega - 1} \quad \omega > 0 \quad (12)$$

$$= \frac{\Pi_l}{2\rho_r l} \quad \omega \rightarrow 0 \quad (13)$$

したがって冷接点での最大温度降下を示す式は (11) 式に $X=1$, $j=j_{\text{opt}}$ を代入して得られる.

$$\begin{aligned} \theta(1, \infty, j_{\text{opt}}) = \theta(1, 0, 0) \\ + \left(\frac{\Pi_l^2}{16\rho_r \lambda} \right) \cdot \frac{\sinh^2 \omega}{(\cosh \omega - 1)(L\omega \sinh \omega + \cosh \omega)} \end{aligned} \quad \omega > 0 \quad (14)$$

$$= \frac{\Pi_l^2}{8\rho_r \lambda} \quad \omega \rightarrow 0 \quad (15)$$

ただし, $\theta(1, 0, 0) = \theta_0 \{1 - 1/(L\omega \sinh \omega + \cosh \omega)\}$ を示す.

(13) および (15) 式は, 熱電冷却素子が周囲から熱絶縁されている場合の値を示すものと思われる. この最適電流値 j_{opt} に対しステップ入力の各電流値 j_0 の比を J とおき, J のいろいろな値による定常温度分布を Fig. 3 の (a), (b) および (c) に示す.

さらに $\omega > 0$ のときの最適電流値 $j_{\text{opt}(\omega > 0)}$ および最大温度降下を示す値 $\{\theta(1, \infty, j_{\text{opt}}) - \theta(1, 0, 0)\}_{\omega > 0}$ を $\omega \rightarrow 0$ の場合と比較し, それぞれ J_R および Θ_R として Fig. 4 に示す. Fig. 4 により J_R が $\omega=0$ の近傍を除いては ω の値にほぼ比例して増加するが, Θ_R は ω の増加とともに急速に減衰する様子が認められる.

4. 非定常応答

(6), (7), (8), (9) および (10) 式より電流印加

Fig. 2 Initial temperature distributions in thermocouple arm for several values of ω at $L = 0.135$ const.

(1) $J=0.25$ (2) $J=0.5$ (3) $J=0.75$ (4) $J=1.0$
(5) $J=1.25$ (6) $J=1.5$ (7) $J=1.75$ (8) $J=2.0$

Fig. 3 Steady temperature distributions in thermocouple arm for several values of DC current at (a) $\omega=0$, (b) $\omega=1.0$ and (c) $\omega=2.0$

Fig. 4 ω dependence of Θ_R and J_R

による素子の非定常応答を示す解 $\theta(X, t, j)$ を求めると、

$$\begin{aligned} \theta(X, t, j) = & \theta(X, 0, 0) + \frac{l\pi l_j \sinh \omega X}{\omega(L\omega \sinh \omega + \cosh \omega)} - \frac{Rj^2}{\omega^2} \\ & \times \left[1 - \frac{L\omega \{ \sinh \omega X + \sinh \omega (1-X) \} + \cosh \omega (1-X)}{L\omega \sinh \omega + \cosh \omega} \right] \\ & - 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{Rj^2 [L\omega^2 \{ \sin z_n X + \sin z_n (1-X) \} + z_n \cos z_n]}{z_n (z_n^2 + \omega^2) \{ (1+L\omega^2) \cos z_n - z_n \sin z_n \}} \\ & \times \frac{(1-X)}{2l} - \frac{l\pi l_j z_n^2 \sin z_n X}{2l} \cdot e^{-(z_n^2 + \omega^2) \frac{t}{\xi^2}} \quad (16) \end{aligned}$$

となる。ここに $\xi = l/\sqrt{K}$ を示し、 z_n は、

$$F(z) = L\omega^2 \sin z + z \cos z = 0 \quad (17)$$

の根を示す。(16)式の誘導は付録に示される。

(16)式で $X=1$ とおくと、冷接点における非定常応答を示す解 $\theta(1, t, j)$ が得られる。

(14)式に対し、電流のステップ入力

$$j = j_0 u(t) \quad (18)$$

を与えたときの $\theta(1, t, j)$ の値の比を $\Theta(1, T, J)$ とす

る。この $\Theta(1, T, J)$ を熱電冷却における非定常応答の「感度」の目安とすると、

$$\begin{aligned} \Theta(1, T, J) = & \frac{\theta(1, t, j) - \theta(1, 0, 0)}{\theta(1, \infty, j_{opt}) - \theta(1, 0, 0)} \\ = & 2J - J^2 + 2\omega^2 (L\omega \sinh \omega + \cosh \omega) \\ & \times \left[-\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{J}{\omega \sinh \omega} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\beta_n \sin \frac{\beta_n}{2} \pi \cdot e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\pi^2} \omega^2) \cdot T}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\pi^2} \omega^2 \right) \left(\beta_n \sin \frac{\beta_n}{2} \pi - \frac{2}{\pi} \right)} \right. \\ & \times \frac{\beta_n \sin \frac{\beta_n}{2} \pi \cdot e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\pi^2} \omega^2) \cdot T}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\pi^2} \omega^2 \right) \left(\beta_n \sin \frac{\beta_n}{2} \pi - \frac{2}{\pi} \right)} \\ & \times \frac{8}{M \cos \frac{\beta_n}{2} \pi} \left. + \frac{J^2}{\pi^3 (\cosh \omega - 1)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\beta_n^2 + \frac{2}{\pi} L\omega^2 \sin \frac{\beta_n}{2} \pi \right) \cdot e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\pi^2} \omega^2) \cdot T}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\pi^2} \omega^2 \right) \left(\beta_n \sin \frac{\beta_n}{2} \pi - \frac{2}{\pi} \right) M \cos \frac{\beta_n}{2} \pi} \right] \quad T > 0 \quad (19) \end{aligned}$$

で表わされる。ここに $T = t / \left(\frac{4l^2}{\pi^2 K} \right)$, $\beta_n = 2z_n / \pi$ および $M = 1 + L\omega^2$ を示す。また (18) 式の $u(t)$ は単位ステップ関数で $u(t) = 0$, ($t < 0$) および $u(t) = 1$, ($t > 0$) を示す。(19)式の計算を遂行するには β_n の値を決める必要がある。(17)式の超越方程式において $\omega > 0$ の各値に対し、 $F\left(\frac{\beta_n \pi}{2}\right) \leq 10^{-5}$ および $2n+1 \leq \beta_n \leq 2(n+1)$, ($0 \leq n \leq 7$) の範囲で β_n を求め、この値を **Fig. 5** に示す。

この β_n の値による (19) 式の計算結果を **Fig. 6(a) ~ (c)** に示す。

それらによると熱電冷却による温度降下のふるまいは、 ω の値に依存して応答の速度を増すことが認められるが、**Fig. 4** から、冷却温度の定常最大降下度は $\omega = 2.0$ では $\omega = 0$ での値の 1/2 に減衰することに

Fig. 5 ω dependence of the roots β_n

(1) $J=0.25$ (2) $J=0.5$ (3) $J=0.75$ (4) $J=1.0$
 (5) $J=1.25$ (6) $J=1.5$ (7) $J=1.75$ (8) $J=2.0$

Fig. 6 Transient response of the cold junction temperature for several values of steady current at (a) $\omega=0$, (b) $\omega=1.0$ and (c) $\omega=2.0$

Fig. 7 Transient response of the cold junction to a square pulse superposed on the optimum DC current for several values of pulse width ΔT at (a) $\omega=0$, (b) $\omega=1.0$ and (c) $\omega=2.0$, pulse height $B=1.0$ const.

Fig. 8 Transient response of the cold junction to a square pulse superposed on the optimum DC current for several values of pulse height B at (a) $\omega=0$, (b) $\omega=1.0$ and (c) $\omega=2.0$, pulse width $\Delta T=0.5$ const.

留意する必要がある。

さらに初期入力 j_0 および幅 $\Delta t = t_1 - t_0$ の重畳ステップパルス入力 j_p は、

$$j = j_0 u(t) + j_p \{u(t - t_0) - u(t - t_1)\} \quad (20)$$

で表わされる。したがって(20)式を(19)式に代入すると $T > T_0$ での冷却応答 Θ は、

$$\begin{aligned} \Theta[1, T, J \{u(T) + B(u(T - T_0) - u(T - T_1))\}] \\ = \Theta(1, T, J) + JB - J^2(B^2 + 2B) \end{aligned}$$

$$+ 2\omega^2(L\omega \sinh \omega + \cosh \omega) \left[-\frac{8}{\Pi^2} \frac{JB}{\omega \sinh \omega} \sum_{n=0}^{\infty} \right]$$

$$\begin{aligned} & \times \frac{\left(\beta_n \sin \beta_n \frac{\Pi}{2}\right) \cdot e^{-(\beta_n^2 + 4\omega^2/\Pi^2) \cdot (T - T_0)}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4\omega^2}{\Pi^2}\right) \left(\beta_n \sin \beta_n \frac{\Pi}{2} - \frac{2}{\Pi} M \cos \beta_n \frac{\Pi}{2}\right)} \\ & + \frac{8}{\Pi^3} \frac{J^2(B^2 + 2B)}{(\cosh \omega - 1)} \sum_{n=0}^{\infty} \\ & \times \frac{\left(\beta_n + \frac{2}{\Pi} L \omega^2 \sin \beta_n \frac{\Pi}{2}\right) \cdot e^{-(\beta_n^2 + 4\omega^2/\Pi^2) \cdot (T - T_0)}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4\omega^2}{\Pi^2}\right) \left(\beta_n \sin \beta_n \frac{\Pi}{2} - \frac{2}{\Pi} M \cos \beta_n \frac{\Pi}{2}\right)} \\ & T_1 \geq T > T_0 \quad (21) \\ & = \Theta(1, T, J) + 2\omega^2(L\omega \sinh \omega + \cosh \omega) \\ & \times \left[-\frac{8}{\Pi^2} \frac{JB}{\omega \sinh \omega} \sum_{n=0}^{\infty} \right. \\ & \times \frac{\left(\beta_n \sin \beta_n \frac{\Pi}{2}\right) \cdot e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2) \cdot (T - T_1)}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2\right) \left(\beta_n \sin \beta_n \frac{\Pi}{2} - \frac{2}{\Pi} M \cos \beta_n \frac{\Pi}{2}\right)} \\ & \times \frac{\left(e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2) \cdot \Delta T} - 1\right)}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2\right)} \\ & + \frac{8}{\Pi^3} \frac{J^2(B^2 + 2B)}{\cosh \omega - 1} \sum_{n=0}^{\infty} \\ & \times \frac{\left(\beta_n + \frac{2}{\Pi} L \omega^2 \sin \beta_n \frac{\Pi}{2}\right) \cdot e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2) \cdot (T - T_1)}}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2\right) \left(\beta_n \sin \beta_n \frac{\Pi}{2} - \frac{2}{\Pi} M \cos \beta_n \frac{\Pi}{2}\right)} \\ & \times \left. \frac{\left(e^{-(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2) \cdot \Delta T} - 1\right)}{\left(\beta_n^2 + \frac{4}{\Pi^2} \omega^2\right)} \right] T > T_1 \quad (22) \end{aligned}$$

となる。ここに、 $B = \frac{j_p}{j_0}$, $T_0 = t_0 / \left(\frac{4l^2}{\Pi^2 K}\right)$,

$T_1 = t_1 / \left(\frac{4l^2}{\Pi^2 K}\right)$ および $\Delta T = T_1 - T_0$ を示す。

J および B を一定にし、パルス幅 ΔT を変化させたときの(21)および(22)式についての計算結果を **Fig. 7** (a)~(c) に示す。さらに J および ΔT を一定にしパルスの高さの比を変化させた場合を **Fig. 8** (a)~(c) に示す。

それらによると重畳パルス j_p が切られた後もかなり温度上昇を続けるのは、Joule 熱

のおくれによるためであり、 $\omega > 0$ では表面熱伝達が存在するために $\omega=0$ の場合とは異なった応答の速さを示す。素子側面および冷接点表面がともに外部との熱交換が絶たれているとするならば、(17)式の $F(\beta_n \Pi/2) = 0$ に対して $\omega \rightarrow 0$ とおくと $\beta_n = 2n+1$ が得られる。この値を(19), (21)および(22)式に代入すると、文献24)および25)における解析とまったく一致した結果が得られる。

電半導体試料に初期入力 3 A, 重畳入力 3 A で幅 15, 30, 45 および 60 s の電流パルスを与えたときの試料冷接点 C_j の応答波形を --- 印で Fig. 10 の (a) に示す。

さらにパルス幅 30 s で初期入力 3 A, 重畳入力 0.75, 1.5, 2.25 および 3.0 A の場合を同じく Fig. 10 の (b) に示す。いずれも 5 回の測定による平均値をプロットしたものである。

この実験で, $T_h=310.5^\circ\text{K}$, $T_s=300.5^\circ\text{K}$ および冷接点 C_j の初期温度 $T_c=305.5^\circ\text{K}$ であり, 電流値 3.0 A のとき, 冷接点の最大温度降下 $\Delta T_{\max}$ は $\Delta T_{\max}=28.5^\circ\text{deg}$ を示した。この実験結果に対し, (21) および (22) 式による計算結果が同時に点線で Fig. 10 に示される。両者の比較をすると, $\Delta T_{\max}=\theta(1, \infty, j_{\text{opt}})-\theta(1, 0, 0)$ で従軸上の $\theta=1.0$ に対応している。また $j_{\text{opt}}=3.0\text{ A}$ をグラフ上の初期入力とし, 固有時定数 $T=1.0$ に対応する実測時間は 60 s であった。この Fig. 10 の (a) および (b) に示される応答波形の計算値はいずれも $\omega=0.5$ のときを示す。それらによると, 重畳パルスによって生ずる Peltier 吸熱への応答では, 実験値のほうが低くなっているが, Joule 加熱による温度上昇および定常最大冷却値 $\theta=1.0$ への回復の応答では, 両者共にかなりよい一致を示していることが認められる。この $\theta=1.0$ (実測値 4°C) の近傍における両者のずれの点については, 実験時に試料冷接点の Al 板表面に水滴が付着した状態から察して, 冷接点の温度降下に伴い大気中の水蒸気がその表面で飽和して露点に達したために, パルスによる冷却への応答がさまたげられたものと解釈される。

また実験値の誤差の評価については, 測定温度の不確かさとしておもに次の 3 つがあげられる。すなわち大気の騒乱によるもの ΔT_s , 試料の温接点 H_j における制御温度のふらつき ΔT_h および測温熱電対端子の接触によるずれ ΔT_c である。これらの測定温度の不確かさをその分散であらわすと,

$$\langle (\Delta T_s)^2 \rangle = \langle T_s^2 \rangle - \langle T_s \rangle^2 \quad (23)$$

$$\langle (\Delta T_h)^2 \rangle = \langle T_h^2 \rangle - \langle T_h \rangle^2 \quad (24)$$

となる。ただし $\langle \rangle$ は平均値を示すものとする。(23) および (24) 式に基づいて, それぞれの標準偏差を σ_s, σ_h とすると, 実測値より,

$$\sigma_s = \sqrt{\langle (\Delta T_s)^2 \rangle} \cong 0.26 \quad [\text{deg}] \quad (25)$$

$$\sigma_h = \sqrt{\langle (\Delta T_h)^2 \rangle} \cong 0.32 \quad [\text{deg}] \quad (26)$$

となる。また試料冷接点での測定温度 $T(l, t, j)$ の分散 $\langle (\Delta T)^2 \rangle$ は, 接触によるずれ ΔT_c と (23) および (24) 式によってあらわされるばらつきの影響のいずれをも含むものとすれば, 当実験における測定値の誤差

に対する標準偏差 σ は, 実測値より,

$$\sigma = \sqrt{\langle (\Delta T)^2 \rangle} \cong 0.37 \quad [\text{deg}] \quad (27)$$

と評価される。

6. 結 言

以上, 大気中での熱電冷却の動的ふるまいについての報告を行なったが, 特に理論的解析による (19), (21) および (22) 式が $\omega \rightarrow 0$ で文献 (24) および (25) と一致したこと。さらに露点による影響を除けば, 実験と理論的計算の結果がかなりよい一致を示したことは, この解析の方法が半導体試料を使用した大気中での熱電冷却の過渡応答を水蒸気の凝結による影響を除けば正しく示しているものと思われる。

また試料に与えられた電流のパルス幅は 15 s 以上なので, 測定系の計器および測温熱電対はほとんど応答おくれを示さず, したがって測定系の誤差応答の問題は無視されるものとした。なお, 水蒸気による影響については今後詳しく検討したい。

おわりに本研究上, 終始激励と援助をいただいた東大工学部穂坂直弘助教授ならびに本文の校閲の労を執られた同東大工学部連沼宏教授に心からお礼申し上げる。また研究途上, 貴重な助言と忠告を与えられた東大工学部青木昌治教授および同東大工学部豊田弘道助教授, さらにまた熱電半導体試料を提供された古河電工中央研究所高柳潔主任に深く感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) E. Altenkirch: Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung, Phys. Z. **12**, 920 (1911)
- 2) H. Goldsmid, B.Sc & R.W. Douglas, B.Sc: The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration, Brit. J. appl. Phys. **5**, 386 (1954)
- 3) 内山晋: 熱電冷却の理論, 物性論研究, **10**, 562 (1957)
- 4) A.F. Joffe & L.S. Stil'bans: Physical Problems of Thermoelectricity, Reports progr in Phys. **22**, 167 (1959)
- 5) E.S. Rittner: On the Theory of the Peltier Heat Pump, J. appl. Phys. **30**, 702 (1959)
- 6) B. Sherman, R.R. Heikes & R.W. Ure, JR: Calculation of Efficiency of Thermoelectric Devices, J. appl. Phys. **31**, 1 (1960)
- 7) H. Littman & B. Davidson: Theoretical Bound on the Thermoelectric Figure of Merit from Irreversible Thermodynamics, J. appl. Phys. **32**, 217 (1961)
- 8) B. Varga, A.D. Reich & J.R. Madigan: Thermoelectric and Thermomagnetic Heat Pump, J. appl. Phys. **34**, 3430 (1963)
- 9) A.F. Joffe (坂田民雄訳): サーモエレメント, p. 150/157 (1960-日刊工業)
- 10) 菅義夫, 青木昌治: 半導体を用いた熱電冷却, 応用物理, **25**, 426 (1956)
- 11) 青木昌治: 熱電冷却展望, 応用物理, **26**, 215 (1957)
- 12) 青木昌治: 電子冷凍, 日本物理学会誌, **15**, 377 (1960)

- 13) W. Hänlein: Technologie und Anwendung des Peltier Effektes, *Advanced Energ. Conv.* **5**, 103 (1965)
- 14) 上村欣一: 電子冷蔵庫, *応用物理*, **29**, 6, 189 (1960)
- 15) P. Gerthsen, J. A. A. Gilsing & M. Van Tol: An Automatic Dew-point Hygrometer using Peltier cooling, *Philips Tech. Rew.*, **21**, 196 (1960)
- 16) M. B. Grier: Lumped Parameter Behavior of the Singlestage Thermoelectric Microrefrigerator, *Proc. I. R. E.*, **47**, 9, 1515 (1959)
- 17) G. Gordon & R. H. Kay: A thermo-electric cold stimulator, *Proc. Phys. Soc.*, **28**, May, 3 (1960)
- 18) 山崎善弥ほか: 電子冷凍の医学的应用, *医学のあゆみ*, **47**, 13, 623 (1963)
- 19) K. Sakurai et al.: A Millimeter-Wave Microcalorimeter, *IRE Trans.*, **I-3**, No. 3, Dec. 270 (1962)
- 20) K. Sakurai et al.: A Laser Microcalorimeter, *IEEE IM-16*, No. 3, Sept. (1967)
- 21) L. S. Stil'bans & N. A. Fedorovich: The Operation

- Refrigerating Thermoelectric Elements in Nonstationary Condition. *Soviet Phys. Tech. Phys.* **3**, 460 (1958)
- 22) D. K. C. MacDonald, E. Mooser, W. B. Pearson, I. M. Templeton & S. B. Woods: On the Possibility of Thermoelectric Refrigeration at very Low Temperatures, *Phil. Mag.* **4**, 433 (1959)
- 23) P. E. Gray: The Dynamic Behavior of Thermoelectric Devices, p. 22/48, 65/102 (1960—John Wiley)
- 24) C. H. Rollinger: The Performance of a Thermoelectric Heat Pump with Surface Heat Transfer, *Solid-State Electronics*, **6**, 47 (1963)
- 25) A. D. Reich & J. R. Madigan: Transient Response of a Thermocouple Circuit under Steady Currents, *J. appl. Phys.* **32**, 294 (1961)
- 26) T. T. Arai & J. R. Madigan: Response of a Thermocouple Circuit to Nonsteady Currents, *J. appl. Phys.* **32**, 609 (1961)

□ 付 録 □

(6), (7), (8), (9)および(10)式より解(16)式の誘導を以下に簡単に説明する。

初期条件(7)式および境界条件(8), (9)式を考慮して(6)式の解を Laplace 変換した形で求めると,

$$\bar{\theta}(X, S, J) = \frac{\frac{l\pi l}{2\lambda} j \xi^2 (S + H_0) \sinh \xi X \sqrt{S + H_0} + R j^2}{\xi^2 S (S + H_0) \{L \omega^2 \sinh \xi \sqrt{S + H_0} + [L \omega^2 \{ \sinh \xi X \sqrt{S + H_0} + \sinh \xi (1 - X) \sqrt{S + H_0} \} \xi \sqrt{S + H_0} \cosh \xi \sqrt{S + H_0} \} + \xi \sqrt{S + H_0} \cosh \xi (1 - X) \sqrt{S + H_0} \}} + \frac{1}{S} f(X) - \frac{R j^2}{\xi^2 S (S + H_0)} \quad (\text{A} \cdot 1)$$

となる。ここに $\xi^2 = l^2/K$, $K = \lambda/\rho c$, $H_0 = p/a\rho c (h + 4\epsilon\sigma T_s^3)$ および $\omega^2 = H_0 l^2/K$ を示し, $\bar{\theta}(X, S, J)$ は $\theta(x, t, j)$ の Laplace 変換であって,

$$\bar{\theta}(X, S, J) = \int_0^\infty e^{-st} \theta(x, t, j) dt \text{ なる積分で示される。}$$

s は変換の像空間における複素数を示す。

(A・1) 式の第1項を $\bar{\theta}_1$ と表わすと, $S \rightarrow 0$ および $S \rightarrow -H_0$ における極の留数計算によって,

$$\mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_{1S \rightarrow 0} = \frac{\frac{l\pi l}{2\lambda} j \sinh \omega X + R j^2 [L \omega^2 \{ \sinh \omega X + \sinh \omega (1 - X) \} + \omega \cosh \omega (1 - X)]}{L \omega^2 \sinh \omega + \omega \cosh \omega} \quad (\text{A} \cdot 2)$$

$$\mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_{1S \rightarrow -H_0} = -\frac{R j^2}{\omega^2} e^{-H_0 t} \quad (\text{A} \cdot 3)$$

となる。ここに $\mathcal{L}^{-1}$ は Laplace 逆変換の記号であって,

$$\mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}(X, S, J) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \bar{\theta}(X, S, J) e^{st} dS$$

で示される複素反転積分を意味するもので, c は実定

数とする。

次に,

$$G(S) = L \omega^2 \sinh \xi \sqrt{S + H_0} + \xi \sqrt{S + H_0} \cosh \xi \sqrt{S + H_0} \quad (\text{A} \cdot 4)$$

とおき, $G(S) = 0$ に対して $z = -i\xi \sqrt{S + H_0}$ と置換して求めた根を S_n とすると, $S_n = -\left(\frac{z_n^2}{\xi^2} + H_0\right)$ となる。ただし z_n は $G(S) = 0$ に z を代入したときの n 個の根を示すものとする。したがって $S \rightarrow S_n$ のときの留数計算より

$$\mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_{S \rightarrow S_n} = \frac{R j^2 [L \omega^2 \{ \sin z_n X + \sin z_n (1 - X) \} + z_n \cos z_n (1 - X)]}{z_n (z_n^2 + \omega^2) \{ (1 + L \omega^2) \cos z_n - z_n \sin z_n \}} - \left(\frac{l\pi l}{2\lambda} j \right) z_n^2 \sin z_n X \quad (\text{A} \cdot 5)$$

となる。

(A・1) 式の第2項を $\bar{\theta}_2$, 第3項を $\bar{\theta}_3$ と表わすと, $\bar{\theta}_2$ および $\bar{\theta}_3$ は容易に逆変換し得る。

$$\mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_1 = \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_{1S \rightarrow 0} + \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_{1S \rightarrow -H_0} + \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_{1S \rightarrow S_n} \quad (\text{A} \cdot 6)$$

を考慮すると (A・1) 式の Laplace 逆変換は,

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}(X, S, J) &= \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_1 + \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_2 + \mathcal{L}^{-1} \bar{\theta}_3 \\ &= f(X) + \frac{\frac{l\pi l}{2\lambda} j \sinh \omega X}{\omega (L \omega \sinh \omega + \cosh \omega)} - \frac{R j^2}{\omega^2} \\ &\times \left[1 - \frac{L \omega \{ \sinh \omega X + \sinh \omega (1 - X) \} + \cosh \omega (1 - X)}{L \omega \sinh \omega + \cosh \omega} \right] \\ &- 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R j^2 [L \omega^2 \{ \sinh z_n X + \sinh z_n (1 - X) \} + z_n \cos z_n (1 - X)] - \frac{l\pi l}{2\lambda} j z_n^2 \sin z_n X}{z_n (z_n^2 + \omega^2) \{ (1 + L \omega^2) \cos z_n - z_n \sin z_n \}} \cdot e^{-(z_n^2 + \omega^2) \frac{t}{\xi^2}} \end{aligned} \quad (\text{A} \cdot 7)$$

となる。(A・7)式は非定常解としての(16)式を示す。