H I T A R A F M A G N

Greinargerð um möguleika
á að framleiða <u>rafmagn</u>
<u>beint úr varma</u> og einnig
kemiskt án varmamyndunar.

eftir

Björn Kristinsson

Raforkumálastjóri Orkudeild
Reykjavík, ágúst 1959.

H I T A R A F M A G N

Greinargerð um möguleika
á að framleiða <u>rafmagn</u>
<u>beint úr varma</u> og einnig
kemiskt án varmamyndunar.

eftir

Björn Kristinsson

Raforkumálastjóri Orkudeild
Reykjavík, ágúst 1959.

Ágrip.

Í greinargerð þessari er í byrjun rætt um hitasnertirafmagn og gerð grein fyrir helztu fyrirbærum í sambandi við það. Hitasnertirafala og varmadælu byggðum á Seebeck og Peltier-fyrirbærunum er lýst og sýnt hvaða nýtni megi ná, þegar gæðastuðull hálfleiðaranna er gefinn. Gæðastuðull hálfleiðara er síðan tekinn til meðferðar og nefnd dæmi um hálfleiðara efni. Loks eru talin upp nokkur hitasnertitæki, sem smíðuð hafa verið. Eru það helzt kæliskápar og litlir rafalar. Þetta eru allt Carnot-vinnuvélar.

Önnur tæki sem ummynda varma í rafmagn, eru svokallaðar (í orðréttri þýðingu) hita-elektrónu-rafvélar, og er gerð grein fyrir þessum tækjum, sem eru vakúumtæki, á sama hátt og snertitækjunum. Rætt um gerð tækjanna og mögulega nýtni.

Að lokum er rætt lítillega um "fuel cell", sem er kemisk rafhlaða og heyrir því raunverulega ekki undir hitarafmagn. Þar er kemisk orka ummynduð í raforku án bruna og Carnot-hringurinn kemur þar ekki fyrir.

E F N I S Y F I R L I T.

INNGANGUR

Þó að nú sé liðið nokkuð á aðra öld síðan Seebeck gerði uppgötvun sína á hitasnertirafmagni, hefur það til þessa ekki verið hagnýtt nema að mjög litlu leyti og þá helzt í mælitækjum. Undanfarin ár hefur skilningur manna á eðli fastra efna aukist verulega, og af hagnýtum dæmum má nefna hálfleiðarana og þau miklu áhrif, sem þeir hafa haft t.d. á veikstraumstæknina. Á sterkstraumssviðinu hefur hálfleiðara enn ekki gætt verulega, þó má telja þar t.d. selen- og silizium-afriðla.

Af þeim fyrirbærum, sem tengd eru hálfleiðurum og hér verður lítillega gerð grein fyrir, er hitarafmagnið og skyld fyrirbæri. Fyrirbæra þessarra gætir einnig hjá málmum og einangrurum, en ekki í eins ríkum mæli. Unnið er allmikið að athugunum á þessu sviði og má vænta þess, að brátt verði um meiri hagnýta notkun að ræða og á breiðari grundvelli en áður. Rafmagnsframleiðsla beint úr varma og varmadæla, sem gengur beint fyrir rafmagni, eru helztu nýjungar sem vænta má að fram komi. Annað atriði, sem hér er einnig tekið til meðferðar, er hagnýting á elektrónuútgufun í vakúumi í tækjum, sem að gerð svipa til díóðu, til rafmagnsframleiðslu, en á þessu er einnig unnið að umfangsmiklum athugunum sem stendur. Vonir standa til þess, að með tækjum af þessarri gerð megi ná allgóðri nýtni.

1. SNERTIRAFMAGN

Ef straumrás er gerð úr tveimur mismunandi efnum og samskeytum efnanna haldið við ólík hitastig myndast elektró-mótoriskur kraftur, sem knýr rafstraum í rásinni. Þetta er hita-snertirafmagn.

Helztu fyrirbæri í sambandi við hitasnertirafmagn, ef öllum seguláhrifum er sleppt, eru þessi:

Seebeck-fyrirbærið er það, að fram kemur spennumunur dE í opinni straumrás, sem er gerð úr tveimur mismunandi efnum, ef hitamunurinn milli endanna er dT

$$dE = \alpha_{12} \cdot dT \qquad (1)$$

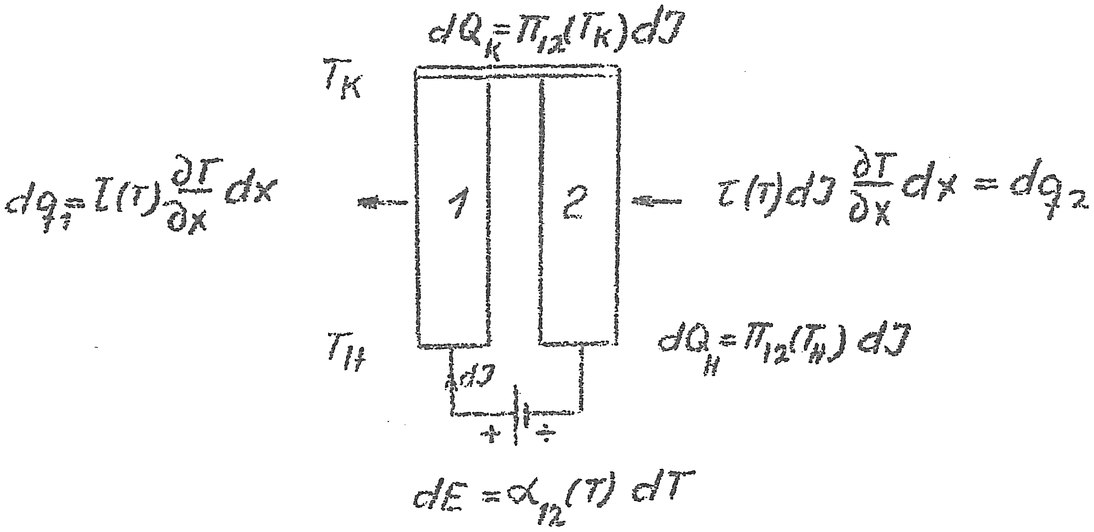
α_{12} er hita - emk efnanna.

Peltier - fyrirbærið er fólgið í því, að varmi dQ (wött) losnar (binzt) á samskeytum efnanna, ef straumurinn dI fer gegnum þau.

$$dQ = \Pi_{12} \cdot dI \qquad (2)$$

Thomson - fyrirbærið birtist í því, að varmi dq (wött) losnar (binzt) á lengdinni dx í efnunum, ef þar er hitafall $\frac{\partial T}{\partial x}$ og straumurinn er dI

$$dq = \tau \cdot dI \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \cdot dx \qquad (3)$$



Með því að líta á þessi fyrirbæri einangruð og gera ráð fyrir að þau geti gengið til baka, má með því að beita fyrstu og annarri höfuðsetningu varmafræðinnar sýna, að sambandið milli stuðlanna í líkingunum hér að framan er þannig.

$$\tau_1 - \tau_2 = T \cdot \frac{d\alpha_{12}}{dT} \qquad (4)$$

$$\Pi_{12} = T \cdot \alpha_{12} \qquad (5)$$

Þessar jöfnur eru kallaðar Thomsonsjöfnur, og hafa þær verið staðfestar með tilraunum.

Þá er eftir að telja þau fyrirbæri, sem ekki er hægt að snúa við, en þau eru:

<u>Varmaleiðni.</u> Varmaflutningurinn Qv frá heita (T_H) til kalda(T_K) hlutans er

$$Qv = K\,(T_H - T_K) \qquad (6)$$

Hér er $K = \kappa \cdot F$, þar sem κ er varmaleiðnistuðull efnisins og F þverskurðarflatarmál þess.

<u>Joule - varmi.</u> Þegar straumurinn I fer gegnum viðnámið r losnar varminn Q_j

$$Q_j = r \cdot I^2 \qquad (7)$$

Um helmingurinn af þessum varma flyzt til heitu samskeytanna og hinn helmingurinn til köldu samskeytanna. Þetta gildir nákvæmlega, ef eðlisviðnám og varmaleiðnistuðull efnanna er óháður hitastiginu.

<u>Hitasnertirafali.</u> Við rafmagnsframleiðslu er það Seebeck-fyrirbærið, sem er hagnýtt. Til þess að athuga nánar hversu heppileg þessi aðferð er til ummyndunar á varma í rafmagn, er rétt að athuga nýtni ummyndunarinnar.

Gert er ráð fyrir, að rafalinn sé gerður úr tveimur örmum t.d. p - hálfleiðara og n - hálfleiðara og snertast þeir öðrum megin og er þar haldið við hitastigið T_K. Hinum endunum er haldið við hitastigið T_H og þar er tengt álag með viðnáminu R. Innra viðnám rafalans er r, lengd armanna er L, þverskurðarflatarmál F, eðlisviðnám ρ og varmaleiðnistuðull κ.

Heildarviðnám og varmaleiðni rafalans er

$$r = r_1 + r_2 = \left(\frac{\rho_1}{F_1} + \frac{\rho_2}{F_2} \right) \cdot L \qquad (8)$$

$$K = K_1 + K_2 = (\kappa_1 \cdot F_1 + \kappa_2 F_2) \cdot \frac{1}{L} \qquad (9)$$

Peltier - varminn, sem eyðist við heitu samskeytin er

$$Q_H = \pi . I = \alpha . T_H . I \quad (10), \; (\pi = \alpha \cdot T)$$

en

$$I = \frac{U}{R + r} = \frac{\alpha . (T_H - T_K)}{R + r} \quad (11)$$

Thomsons - varmanum $\pm$ q er sleppt. Varmaleiðnin gegnum báða armana er

$$Qv = K(T_H - T_K) \quad (12)$$

Joule - varminn, sem myndast í báðum örmum rafalans er

$$Q_j = I^2 . r \quad (13)$$

Hagnýtanlegt afl frá rafalanum er

$$W = I^2 . R \quad (14)$$

og loks er hlutfallið milli ytra og innra viðnáms rafalans kallað $m = R/r$.

Nýtni rafalans η er skilgreind sem hlutfallið milli hagnýtanlegs afls og þess afls, sem varmagjafinn gefur frá sér.

$$\eta = \frac{W}{Q_H + Q_v - ½ Q_j} \quad (15)$$

Eftir innsetningu og lagfæringu á brotinu fæst:

$$= \frac{T_1 - T_o}{T_1} \cdot \frac{\frac{m}{m + 1}}{1 + \frac{Kr}{\alpha^2} \cdot \frac{m+1}{T_H} - ½ \left(T_H - T_K\right) \frac{1}{m + 1} \cdot \frac{1}{T_H}} \quad (16)$$

Fremsti þátturinn er hin termodynamiska nýtni rafalans. Bezta gildi á m fæst með því að setja $\frac{\partial \eta}{\partial m} = 0$

$$m \text{ bezt} = M = \sqrt{1 + \tfrac{1}{2} Z \left(T_H - T_K \right)} \qquad (17)$$

þar sem $Z = \frac{\alpha^2}{K \cdot r}$ en bezta gildi á þeirri stærð fæst þar sem K . r er lægst, en þar er $\frac{\partial (K \cdot r)}{\partial \left(\frac{F_1}{F_2} \right)} = 0$, því margfeldið er fall af hlutfallinu milli þverskurðarflatarmála armanna.

$$Z \text{ bezt} = \frac{\alpha^2}{Kr} = \frac{\alpha_{12}^2}{\left(\sqrt{K_1 \cdot \rho_1} + \sqrt{K_2 \cdot \rho_2} \right)^2} \text{ gráður}^{-1} \qquad (18)$$

þá fæst

$$\eta = \frac{T_H - T_K}{T_H} \cdot \frac{M - 1}{M + \frac{T_K}{T_H}} \qquad (19)$$

Nýtnin sem fall af Z (eða M) og hitastiginu er sýnd á töflu I.

Búnar hafa verið til hálfleiðaratvenndir með $Z = 2 \cdot 10^{-3} \cdot {}^{\circ}K^{-1}$ og er þess vænzt að gera megi Z enn hærra með bættum efnum og að finna megi efni, sem þola hátt hitastig.

Tafla I.

$T_K = 300^\circ K$

T_H °K	400		500		600		700		800		1000	
$Z \cdot 10^3$ gráður^{-1}	M	η %	M	η %	M	η %	M	η %	M	η %	M	η %
0,5	1,085	1,15	1,095	2,25	1,111	3,45	1,12	4,4	1,15	5,4	1,15	7,2
1,0	1,162	2,13	1,185	4,15	1,20	5,9	1,225	7,8	1,25	9,6	1,285	12,5
1,5	1,24	3,0	1,27	5,8	1,295	8,2	1,325	10,5	1,35	12,7	1,40	16,5
2,0	1,31	3,75	1,345	7,1	1,375	10,1	1,42	13,0	1,45	15,5	1,52	20,0
3,0	1,43	4,9	1,48	9,2	1,53	13,0	1,85	16,5	1,63	19,5	1,72	25,0
4,0	1,55	6,0	1,62	11,1	1,675	15,5	1,73	19,2	1,88	23,0	1,90	28,5
5,0	1,66	6,8	1,73	12,5	1,80	17,2	1,87	21,5	1,94	25,0	2,08	32,0

<u>Varmadæla.</u> Í varmadælunni er Peltier-fyrirbærið hagnýtt og getur það verkað hvort heldur vill til að kæla eða til að hita. Hér verður stillt upp líkingu fyrir nýtni dælunnar, þar sem hún er notuð sem kælitæki.

Nýtni kælitækis η er skilgreind sem hlutfallið milli þess varma $Q_K - \frac{1}{2} Q_j - Q_v$, sem er fjarlægður á tímaeiningu frá kælinum og aflnotkunar tækisins $W + Q_j$.

$$\eta = \frac{Q_K - \frac{1}{2} Q_j - Q_v}{W + Q_j} \qquad (20)$$

Hér er Q_K Peltier-varmi reiknaður á sama hátt og Q_H hér að framan.

$$\eta = \frac{\alpha_{12} \cdot I \cdot T_K - \frac{1}{2} \cdot I^2 r - K(T_H - T_K)}{\alpha_{12} \cdot (T_H - T_K) + I^2 r} \qquad (21)$$

Með því að setja $\dfrac{\partial (T_H - T_K)}{\partial I} = 0$ og $\dfrac{\partial \eta}{\partial I} = 0$

finnst bezta gildið á strauminum og samsvarandi mesti hitamismunur og einnig bezta nýtni. Útreikningar gefa

$$\Delta T \text{ mest} = \frac{1}{2} \cdot Z \cdot T_K^2 \qquad (22)$$

við strauminn $$I_m = \frac{\alpha_{12} \cdot T_K}{r} \qquad (23)$$

Og á hinn bóginn gefa útreikningar, að bezta nýtnin er

$$\eta_b = \frac{T_K}{T_H - T_K} \cdot \frac{M - \frac{T_H}{T_K}}{M + 1} \qquad (24)$$

Hér þýðir $$M = \sqrt{1 + ½ \,.\, Z \,.\, (T_H - T_K)} \qquad (25)$$

Tafla II

Bezta nýtni η_b , $T_H = 300^0 K$

$Z \,.\, 10^{-3}$	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	$\frac{T_K}{T_H - T_K}$
$(T_H - T_K)_{mest}$ / $(T_H - T_K)$	33	45	56	65	72	100	
5	3,6	4,9	6,3	7,6	8,9	12,4	59
10	1,4	2,2	2,8	3,3	4,1	6,1	29
20	0,44	0,83	1,1	1,45	1,8	2,7	14
30	0,1	0,33	0,56	0,78	0,96	1,6	9,0
40		0,12	0,29	0,44	0,58	1,02	6,5
50			0,11	0,22	0,33	0,68	5,0

Því lægra sem ΔT er því betri er nýtnin, t.d. $Z = 2 \,.\, 10^{-3}$ og $\Delta T = 5$ gefur $\eta = 6,3$. Það er hægt að dæla 6,3 sinnum meiri varma en orkunni nemur, sem þarf til að knýja tækið. Í því tilviki er termodynamiska nýtnin að vísu $\eta_{th} = 59$.

<u>Gæðastuðull hálfleiðara Z.</u> Eins og sést hér að framan hefur stuðullinn $Z = \frac{\alpha_{12}^2}{K \,.\, r}$ meginþýðingu fyrir nýtni tækja, sem byggð eru á hitasnertirafmagni og hefur það úrslitaþýðingu, að hann sé sem hæstur.

Seebeck - stuðullinn α_{12} vísar til beggja efnanna í örmum tækisins, en hann má einnig skrifa sem mismun tveggja stuðla, sem vísa hvor til síns arms

$$\alpha_{12} = \alpha_1 - \alpha_2 \qquad (1)$$

Sama gildir um Peltier - stuðulinn 12

$$\pi_{12} = \pi_1 - \pi_2 \qquad (2)$$

Gæðastuðull efnis er skilgreindur þannig

$$Z = \frac{\alpha^2}{\kappa\, \rho} \qquad (3)$$

Ef rafhleðslan er flutt af ódeginneruðu* elektrónugasi (eða holum) fæst, að stærðina α má skrifa sem fall af öðrum stærðum, en útleiðslan er ekki einföld og verður að nægja að sýna aðeins niðurstöðuna, en vísa að öðru leyti til rita um þetta efni (sjá skrá yfir heimildarrit t.d. 1. Joffé)

$$\alpha = \frac{\pi}{T} = -\frac{k}{e}\left(r + 2 + \frac{\mu}{kT} \right) \qquad (4)$$

Hér er k = Boltzmannstuðull

e = hleðsla elektrónu

r = dreifistuðull. Hann er háður kemiskum bindikröftum, göllum í krystalgrindinni eða óhreinindum. Þessi atriði og varmasveiflur (fónonur) verka dreifandi á elektrónustrauminn.

---

* Sjá síðar

μ = kemísk pótensíal, en það má einnig skrifa sem

$$\mu = kT \ \ln \left(\frac{nh^3}{2\left(2\pi\, m_{eff} \ kT\right)^{3/2}} \right) \qquad (5)$$

T = hitastig, algert

n = elektrónur á rúmmálseiningu

m_{eff} = svokallaður effektívur massi elektrónanna.

h = Planks - stuðull

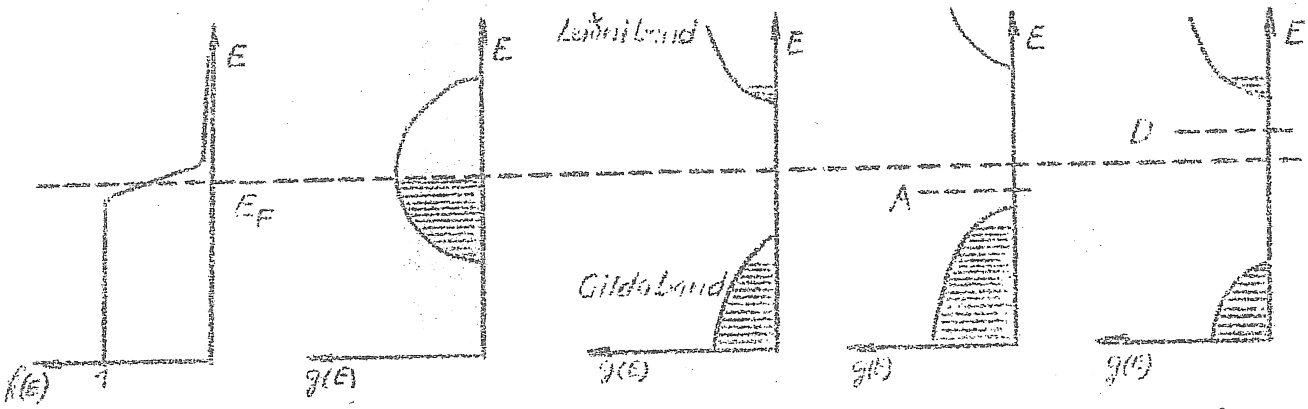
Formúlan hér að framan gildir ekki fyrir málma, en í þeim er elektrónugasið mjög degenererað. Um þá gildir almennt svokölluð Fermi - statistik þ.e. líkurnar fyrir því, að elektróna sé í því orkustigi, sem kvantakenningin fyrirskrifar fylgir Fermidreififunksjóninni. Öll orkustig fyrir neðan ákveðið mark, E_F eru full og öll þar fyrir ofan eru tóm við T = 0, en við hærri hitastig verða mörkin ekki skörp. Þá gildir, að við E_F eru 50% orkustiganna full.

Ódegenererað gas fylgir klassiskri eða Boltzmann - statistik, og við hálfleiðara má yfirleitt nota klassisku statistikina. En ætíð gildir, að í hverju orkustigi getur aðeins verið ein elektróna samkvæmt Pauli - reglunni.

Í atómlíkani Bohrs eru elektrónurnar bundnar ákveðnum brautum umhverfis kjarnann, og á þetta einkum við, þegar atómin eru fjarlæg hverju öðru eins og í lofttegundum. Í föstum efnum eru atómin mjög þétt og hafa mikil áhrif hvert á annað. Atómgrind fastra efna er byggð á ýmsa vegu, en til að skýra hegðun yztu elektrónanna, er notað svokallað band-líkan. Hvert band inniheldur mörg orkustig, sem elektróna getur haft, og á milli þessarra banda kemur band, þar sem engin elektróna getur verið.

Málmar hafa orkuband, sem er hálffullt við alg. núllmark. Einangrar hafa böndin annaðhvort full eða tóm við algert núllmark, en þegar einangrari er hitaður getur svo farið, ef orkumismunurinn milli fulls og tóms bands er ekki mjög mikill (t.d. 1 eV), að elektrónur flytjist yfir í hærra orkuband, sem þá er ekki lengur tómt. Efnið er orðið hálfleiðari. Þessir hálfleiðarar eru nefndir (intrinsik eða) eðlilegir hálfleiðarar.

Sumir einangrar verða hálfleiðarar við það, að bætt er við litlu magni af öðru efni (óhreinindum) og eftir eðli óhreinindanna fást hinir þekktu n- eða p- hálfleiðarar, sem eru (extrinsik eða) tilbúnir hálfleiðarar. Óhreinindin valda truflun á atómgrindinni og skapa möguleg orkustig milli þeirra banda, sem annars eru leyfileg.



Fermi- dreifi-funksjón. $T > 0$ Málmur Eðlil. hálfl. p- hálfl. n- hálfl.

f(E) eru líkurnar fyrir því, að elektróna sé í leyfðu orkustigi, g(E) sýnir dreifingu elektrónanna á hin leyfðu orkustig hjá málmum og hálfleiðurum.

Neðri böndin þ.e. gildaböndin eru næstum full, en efri böndin leiðniböndin eru næstum tóm hjá hálfleiðurunum. Fermi - orkustigið lendir milli þessarra banda hjá hálfleiðurunum, en liggur í leiðnibandi málmanna.

Þar eð Peltier - stuðullinn táknar þá orku, sem losnar (binzt) við að eitt coulomb fer milli snertiflata hitasnertitækisins, má skrifa

$$\Pi_{12} = \frac{E_1 - E_2}{e} \qquad (6)$$

Hér er E meðalorka elektrónanna hvorum megin við mörkin og e er hleðsla elektrónu.

Peltier - stuðull eins efnis er skilgreindur sem

$$\Pi = \frac{E - E_F}{e} \qquad (7)$$

en

$$\alpha = \frac{\Pi}{T} \qquad (8)$$

Það er þetta α sem formúla (4) hér að framan gefur.

Nefnarinn í stærðtákninu fyrir Z þ.e. $\kappa \cdot \rho$ þarf að athugast nánar. Varmaleiðnin κ er tvenns konar. Annars vegar flytja elektrónurnar með sér orku og hins vegar eru sveiflur í atómgrind efnanna. Þessar sveiflur (phónónur) eru með tíðni, sem samsvarar hljóðbylgjum

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{hl} \qquad (9)$$

Samkvæmt Wiedemann - Franz - lögmálinu er

$$\kappa_{el} \cdot \rho = \frac{\pi^2}{3} \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot T = 2.44 \cdot 10^{-8} \cdot T \qquad (10)$$

Þetta gildir fyrir málma. En í hálfleiðurum, þar sem elektrónu-þéttleikinn er minni er

$$\kappa_{el} \cdot \rho = (r + 2) \cdot \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot T = 1.48 \cdot 10^{-8} \cdot T \qquad (11)$$

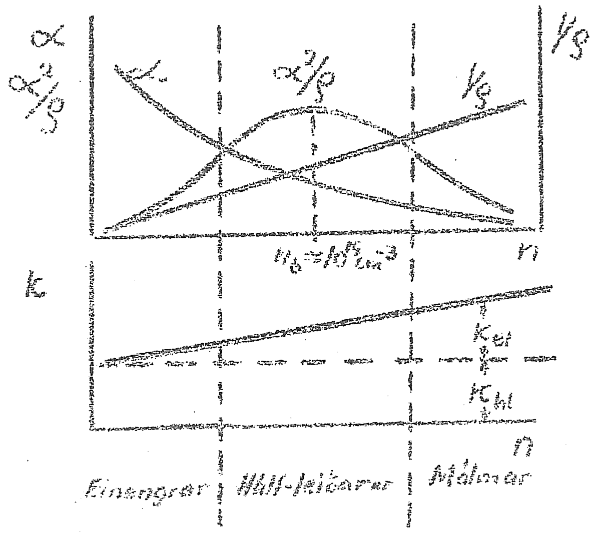
Stuðullinn r er dreifistuðull atómgrindarinnar gagnvart elektrónum. Þetta á bæði við elektrónu-leiðni og holu-leiðni.

Fónónuvarmaleiðnistuðulinn má skrifa

$$\kappa_{hl} = \frac{1}{3} \cdot c \cdot v \cdot \lambda \qquad (12)$$

c = eðlisvarmi, v = hljóðhraði og λ = meðal frjáls-fluglengd fónónu. κ_{hl} er nokkurn veginn óháð elektrónuþéttleika í efninu.

Hér hefur otíð verið stiklað á stóru og útleiðslum sleppt og væri þá ekki úr vegi að sýna einnig hvernig α, κ og ρ eru háð þéttleika frjálsu elektrónanna (holanna) n á rúmeiningu í efninu.



Á myndinni sést að það er meðal hálfleiðaranna, sem þau efni er að finna, sem hafa hæst Z. Stærðin α^2/ρ hefur hámark við $n_b \approx 10^{19}$ elektrónur á cm^3, og þó að deilt sé með κ flyzt hámarkið mjög lítið til.

Það má sýna fram á, að samsvarandi hámarkinu á α^2/ρ er til bezta gildi á α. Rafmagnsleiðnina $1/\rho$ má skrifa þannig

$$1/\rho = e \cdot n \cdot u \qquad (13)$$

Stærðin u er hreyfanleiki elektrónanna þ.e. sá hraði, sem þær fá cm/sek við að vera í sviði, sem er 1 v/cm. Stærðina α^2/ρ má þá skrifa þannig (samkv. (4) og (13).) :

$$\alpha^2/\rho = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \cdot \left(r + 2 + \ln \frac{2 \cdot (2 \cdot \pi \cdot m_{eff} \cdot k \cdot T)^{3/2}}{h^2 \cdot n} \right) e \cdot n \cdot u \qquad (14)$$

síðan er fundið

$$\frac{\partial(\alpha^2/\rho)}{\partial n} = 0$$

og þá fæst

$$\alpha_b = 2 \cdot \frac{k}{e} = 172 \ \mu V/\text{gráðu} \qquad (15)$$

Þess þarf að gæta, að α sé sem næst 172 μV/gr. eftir endilöngum armi hitanæmitækisins, t.d. með því að breyta hlutmagni óhreinindanna í hálfleiðaranum frá heita til kalda hlutans, eða setja hann saman úr nokkrum efnum, sem sýna bezta gildi við það hitastig, sem ríkir á hverjum stað. Diffrunin hér að framan gaf að hæsta gildi á α^2/ρ fæst þegar

$$\div \ln \frac{2(2\cdot\pi\cdot m_{eff}\ k\cdot T)^{3/2}}{h^3\, n} = r \qquad (16)$$

sem samsvarar einnig því, að bezta gildi á elektrónuþéttleikanum er

$$n_b = \frac{2(2\cdot\pi\cdot m_{eff}\cdot k\cdot T)^{3/2}}{h^3} \cdot e^{r} \qquad (17)$$

Við innsetningu fæst stærðargráðan 10^{19} cm^{-3} (þ.e. með $r = 0$ og $m_{eff} = m_{el}$).

Samkvæmt ofanrituðu má skrifa gæðastuðulinn þannig í MKS - einingum

$$Z = 0{,}1 \cdot \frac{U \cdot e^{r}}{\kappa_{el} + \kappa_{hl}} \cdot \left(\frac{m_{eff}}{m_{el}} \cdot \frac{T}{300} \right)^{3/2} \qquad (18)$$

Gildið á Z er nálgun, enda var fyrst fundið hámark á α^2/ρ og síðan deilt með κ og gert ráð fyrir að það sé óháð n , eða að $\kappa_{el} \ll \kappa_{hl}$. Sýna má fram á, að allgóð leiðrétting á α_b fæst með því að margfalda α_b með $\left(1 + \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{hl}} \right)$

Formúla (18) gefur nokkra vísbendingu um hvaða eiginleika þarf að bæta, til þess að fá heppileg efni í varma-snertitæki.

1. Finna þarf efni, sem hafa sem hæst hlutfall milli hreyfanleika frjálsu elektrónanna (holanna) og varmaleiðnistuðuls efnisins.

Til þess að lækka κ er reynt að gera κ_{hl} sem lægst. Eru notuð efni úr þungum mólikúlum og laust tengdum. Einnig er farin sú leið að bæta óhreinindum saman við efnin og mynda fastar upplausnir. Þetta má ekki ganga svo langt, að það lækki einnig hreyfanleikann u jafnmikið. Óhreinindin lækka viðnámið

2. Annar armur hitasnertitækisins á að vera af p - gerð en hinn af n - gerð, því að α_n og α_p hafa gagnstæð formerki. Þá fæst $\alpha_{np} = |\alpha_n| + |\alpha_p|$. ΔE milli gilda- og leiðni-bandanna skal vera það stórt, að þéttleiki elektrónanna (holanna) fari eftir magni þeirra óhreininda, sem bætt er við.

3. Elektrónu - (holu) - þéttleikinn eftir endilöngum armi tækisins skal vera n_b, sem gefur $\alpha_b = 172\left(1 + \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{hl}}\right)$ μV/gráðu. Breyta þarf magni óhreinindanna eftir því hitastigi, sem armurinn hefur.

4. Efnin þurfa að vera nægjanlega sterk og sveigjanleg að þau brotni ekki af hitaspennum, og þola vel áhrif annarra efna einkum súrefnis.

<u>Hálfleiðaraefni notuð í hitasnertitæki.</u> Efni þau sem athuguð hafa verið og bezt hafa reynst, eru málmasambönd milli þungra efna eins og Pb, Hg, Bi, Tl og efna svo sem Te, Se, S. Einna beztan árangur hafa efnin Bi_2Te_3, PbTe, Bi_2Te_3/Sb_2Te_3, Bi_2Te_3/Bi_2Se_3 gefið.

Dæmi um hitasnertiefni:

1. Bi_2Te óhreinkað með 0,1% AgJ (n - armur)

2. 70% Sb_2Te_3 / 30% Bi_2Te_3 (p - armur)

$$\alpha_n = -215\ \mu V/gr \quad , \quad n_n = 1{,}8 \ . \ 10^{19}\ cm^{-3}$$

$$\rho_n = 10^{-3}\ ohm \ . \ cm \quad , \quad \kappa_n = 2{,}2 \ . \ 10^{-2}\ W/cm \ . \ gr$$

$$Z_n = 2{,}2 \ . \ 10^{-3}\ gr^{-1} \ .$$

$$\alpha_p = 147\ \mu V/gr \quad , \quad n_p = 5{,}1 \ . \ 10^{19}\ cm^{-3}$$

$$\rho_p = 0{,}5 \ . \ 10^{-3}\ ohm\ cm \quad , \quad \kappa_p = 2{,}1 \ . \ 10^{-2}\ W/cm \ . \ gr$$

$$Z_p = 2{,}05 \ . \ 10^{-3}\ gr^{-1}$$

Öll þessi efni þola ekki nema í mesta lagi nokkur hundruð gráðu hita á Celsíus.

Önnur efni, sem nýlega er tekið að athuga, eru oxýð af transisjóns - málmunum með blönduðum gildum. Í þessum málmum er d - hvelið ekki fullskipað þ.e. ytri elektrónuhvel fá elektrónur áður en innri hvel eru fullskipuð. Til þeirra teljast Mn, Co, Ni o.fl. Þessi oxýð þola hita allt að 1500 °C, og gefa vonir um betri nýtni en áður fékkst.

<u>Tæki, sem smíðuð hafa verið.</u> Smíðuð hafa verið nokkur tæki, sem byggjast á beinni ummyndun milli varma og rafmagns. Virðist hér einkum um frumsmíði að ræða. Verð á tækjunum er yfirleitt ekki tekið fram, svo að erfitt er að gera sér grein fyrir því, hvort þau eru hagkvæm frá fjárhagssjónarmiði.

Einn höfuðkost hafa þessi tæki fram yfir önnur hliðstæð, að <u>slitfletir eru engir</u> í tækjunum sjálfum. Ísskápur sem byggist á hitasnertirafmagni hefur ekki aðra slitfleti en hjarirnar.

Af hitasnertirafölum má nefna:

Olíukyntur hitasnertirafali fyrir útvarpstæki til notkunar á afskekktum stöðum. Hitamismunur sem nemur 250 - 300 °C er hér hagnýttur, og tækið er loftkælt. Tæki þetta, sem er af rússneskri gerð, gefur nokkur wött, þegar það hefur náð fullum hita. Hjá raforkumálastjóra eru til tvö tæki af þessarri gerð.

Öflugri tæki 200 - 500 W, sem kynt eru með viði, hafa Rússar einnig smíðað og eru ætluð til notkunar á norðlægum slóðum. 200 W tækið brennir 2 kg/klst af viði og virðist nýtnin því vera 4,5%. Í sömu heimild er sagt, að smíðaðir hafi verið tveir sólarrafalar.

Ameríkumenn hafa smíðað hitasnertitæki fyrir gervihnetti hituð með geislavirkum ísótóp pólóníum - 210. Gefur tækið, sem nefnt er SNAP - III, um 5W rafafl. Notuð eru 3.000 Curie af Po - 210, en eitt Curie kostar um $ 10.- , svo að tækið er óhemju dýrt. Nýtnin mun vera 8 - 10%. Í athugun er að nota þessa aðferð til þess að framleiða raforku beint í kjarnorkuofnum með því að koma fyrir hálfleiðurum utan um eldsneytisstangirnar í reaktornum.

Kælitæki, sem byggð eru á Peltier - fyrirbærinu, hafa verið smíðuð í hálfgerðri fjöldaframleiðslu í Rússlandi t.d. kæliskápur, sem er 40 l og notar 55 - 75 W. Í miðju kælihólfinu er $0^{o}C$ við 20 - $22^{o}C$ herbergishita. Til þess að fá rakstraum var spenni og germaníum-afriðli komið fyrir undir skápnum. General Electric og RCA hafa smíðað í tilraunaskyni kælitæki. Westinghouse hefur til sölu kæli- og hitunartæki með klukku, til þess að halda kaldri og hita á réttum tíma mjólk fyrir ungbörn. Með því að breyta um straumstefnu er kælitæki breytt í hitunartæki og öfugt. Af öðrum tækjum, sem byggja á Peltier - fyrirbærinu má nefna: daggarpunktsrakamæli, olíueyði fyrir vakúumdælur, frysti fyrir míkrótóm (notað við smásjárathuganir) o.s.frv.

Í bók Joffé segir að nota megi Peltier - fyrirbærið til þess að framleiða öflugar hljóðbylgjur, vegna hitaþenslu í þunnu hitasnertitæki, ef riðstraumi er hleypt á. Peltier-varmann má einnig hagnýta við krystalla - ræktun, því á mótum fasts og fljótandi efnis fæst $\Pi_{12} \neq 0$.

B. ELEKTRÓNU - ÚTGUFUN

Varmaleiðni milli heita og kalda hlutans í snertitækjunum er það, sem mjög setur mörk fyrir því, hve góð nýtnin getur orðið. En í þeim tækjum, sem hér eru kölluð vakúumtæki, er ekki um beina snertingu milli heita og kalda hlutans að ræða, heldur eru þeir skildir að með vakúmi eða plasma.

Elektrónuútgufun úr málmum fylgir svokallaðri Richardson - Dushman jöfnu:

$$I = AT^2 \exp\left(- {}^{eV}/_{kT} \right) \qquad (1)$$

Hér er I = Straumur á flatareiningu

T = alger hiti $^{\circ}K$

e = hleðsla elektrónu

V = spennumunurinn, sem elektrónurnar þurfa að yfirstíga frá Fermi - orkustiginu.

k = Bolzmann - stuðull

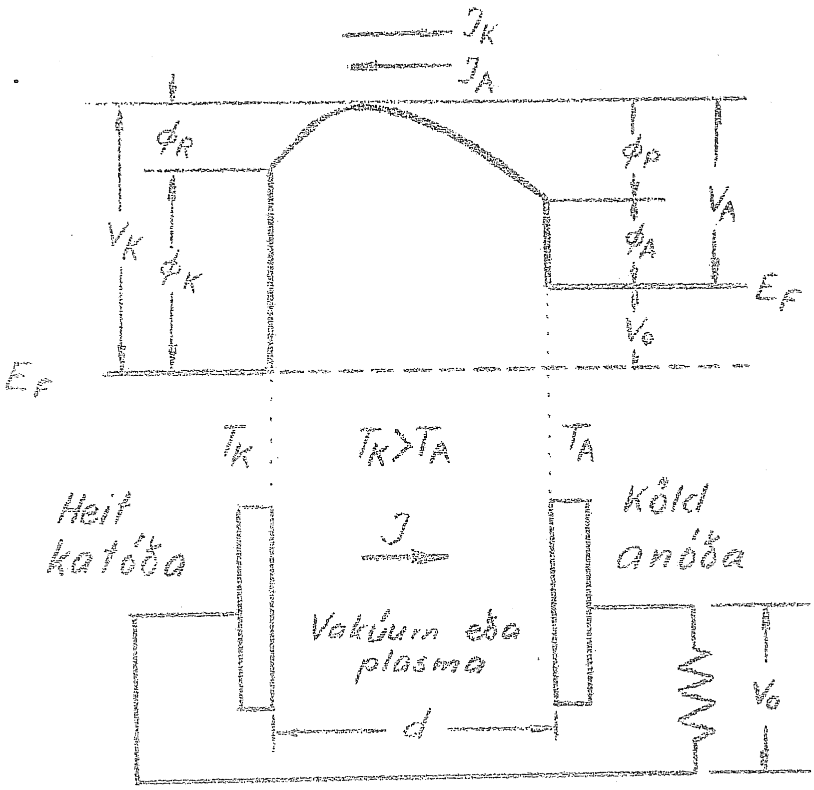
A = stuðull, en hann má einnig skrifa:

$$A = 4\pi\, e\, m\, k^2/h^3 = 120\ A/cm^2\ .\ gráðu^2 \qquad (2)$$

m = massi elektrónu

h = Planks - stuðull

Jafna (1) gildir fyrir vakúum, og ef meðal frjáls fluglengd loftmólikúlanna er allmiklu meiri, en bilið milli skautanna. Mæld gildi á A sýna oft allmikil frávik frá (2), ef lausnarspenna elektrónanna ϕ er háð hitastiginu.



Ef gert er ráð fyrir, að lausnarspenna skautanna $\phi_K \gg \phi_A$ og $T_K \gg T_A$, verkar tæki þetta sem rafali. Elektrónur gufa út frá katóðunni og lenda á anóðunni. Til þess að ekki myndist mikil rúmhleðsla milli skautanna, verður bilið milli þeirra á að vera mjög lítið, eða láta pósitífa plasmajóna eyða negatífu rúmhleðslunni. Rúmhleðslan ϕ_K og ϕ_P er fall af straumstyrkleikanum gegnum rafalann, ef $I = 0$ þá er rúmhleðslan engin.

Ef áðurnefnt skilyrði $\phi_K > \phi_A$ eða öllu heldur $V_K > V_A$ fæst ytri spenna V_0, sem getur verið af stærðargráðunni 1 V. Snertispennum leiðsluþráðanna er sleppt, en spenna þeirra er af stærðargráðunni μV.

Það fyrirbæri sem einkum veldur tapi er geislun.

Geislun frá heita skautinu að frádreginni geisluninni frá kalda skautinu til baka er:

$$G = \frac{\sigma\left(T_K^4 - T_A^4\right)}{\left(\frac{1}{\varepsilon_K} + \frac{1}{\varepsilon_A} - 1\right)} \qquad (3)$$

Hér er σ = Stefan - Boltzmann - stuðull

ε_K = geislunarhæfni katóðu

ε_A = geislunarhæfni anóðu.

Vakúumrafali (Hita - elektrónu - rafvél).

Vakúumrafali er gerður úr tveimur skautum, sem ekki snertast, og milli þeirra er lítið bil. Í millibilinu er vakúum eða plasma við lágan þrýsting. Meðal frjáls - fluglengd elektrónanna þarf að vera allmiklu lengri en millibilið. Annað skautið þarf að hafa háa lausnarspennu ϕ_K og er haldið við hátt hitastig T_K, en hitt skautið skal hafa lágt ϕ_K og er haldið við lægra hitastig T_A. Heita skautið, katóðan, sendir frá sér strauminn I_K en kalda skautið, anóðan, sendir strauminn I_A og heildarstraumurinn verður $I = I_K - I_A$. Elektróna frá katóðunni er knúin yfir negatífa spennuhámarkið með spennunni $V_K = \phi_K + \phi_R$ og fellur síðan undan spennunni $V_A = \phi_P + \phi_A$ inn í anóðuna, og þá er eftir $V_0 = V_K - V_A$ og getur sú spenna framkvæmt vinnu utan rafalans með aflinu $I \cdot V_0$.

Nýtni rafalans er skilgreind sem hlutfallið milli hagnýtanlegs afls $N = I\,(V_0 - V_{tap})$ í ytri straumrás og þess afls sem katóðan fær að. Allt er miðað við flatareiningu á katóðunni. Við að yfirgefa katóðuna flytur ein elektróna með sér orkuna $e\phi_K + 2\,k\,T_K$. Seinni liðurinn $2\,kT$ er meðalflugorka elektrónanna við hitastigið T_K. Hliðstætt gildir um anóðuna.

Geislunin er táknuð með G og varmaleiðnitap með H. Nýtnina má þá skrifa:

$$\eta = \frac{(I_K - I_A)\cdot(V_K - V_A - V_{tap})}{I_K\cdot\left(\phi_K + \frac{2\cdot k\cdot T_K}{e}\right) - I_A\cdot\left(\phi_A + \frac{2\cdot k\cdot T_A}{e}\right) + G_K - G_A + H_K} \qquad (4)$$

Elektrónuútgufunin er mjög háð hitastigi skautsins, og við um 600 ^{o}K er hún orðin mjög lítil. Miðað við að katóðan sé >1000 ^{o}K og anóðan ≈ 600 ^{o}K verður $I_A \ll I_K$ og má þá setja $I_K = 0$ í jöfnuna fyrir nýtnina.

Við skynsamlega byggingu tækisins má haga því þannig, að spennufallið V_{tap} í leiðslunum sé lágt miðað við $V_0 = V_K - V_A$ og jafnframt að varmaleiðnin frá katóðunni H_K sé lág miðað við geislunartapið $G = G_K - G_A$. Má því setja báðar þessar stærðir jafnar núlli. Sleppa má og T_A^4 á móti T_K^4 í G, ef $\Delta T \geq 200$ ^{o}K. Til þess að fá mikinn straum-þéttleika má ekki vera mikil rúmhleðsla milli skautanna. Fjórar aðferðir koma helst til greina í því skyni að eyða þessari hleðslu:

a. Tækið er byggt sem vakúumtæki, og bilið milli skautanna er haft mjög lítið $d < 0{,}005$ cm, þannig að meðalfluglengdin sé stærri en d.

b. Eyða rúmhleðslunni með pósitífum jónum. T.d. með jóniseraðri gufu af Cesíum, þ.e. plasma.

c. Nota raf- eða segulsvið til þess að stýra elektrónunum milli skautanna.

d. Setja grind milli skautanna, sem yki hraða elektrónanna, án þess að soga þær of mikið í sig.

Enn virðast liðir a. og b. helzt hafa verið athugaðir, en almennt má segja, að unnið er að athugunum á þessu sviði og líður væntanlega enn nokkur tími, áður en málið liggur ljóst fyrir. Ef gert er ráð fyrir að sleppa megi rúmhleðslunni *, en hana verður að telja óæskilegan eiginleika, sem reynt verður að fyrirbyggja, þá fæst að nýtnina megi skrifa þannig:

$$\eta = \frac{I_K\left(\phi_K - \phi_A\right)}{I_K\left(\phi_K + \frac{2k \cdot T_K}{e}\right) + G} =$$

* Sjá t.d. 14), en þar eru sýndir útreikningar, þar sem tekið er tillit til rúmhleðslunnar, byggðir á athugunum Langmuir og Compton.

$$= \frac{\left(1 - \dfrac{\phi_A}{\phi_K}\right)}{\left(1 + \dfrac{2kT_K}{e\phi_K}\right) + \dfrac{\sigma}{A} \cdot \dfrac{T_K^2}{\left(\dfrac{1}{\varepsilon_K} + \dfrac{1}{\varepsilon_A} - 1\right)} \cdot \dfrac{\exp\left(\dfrac{e\phi_K}{kT_K}\right)}{\phi_K}} \tag{5}$$

Jafna (5) sýnir, að til þess að ná góðri nýtni þarf ϕ_A / ϕ_K að vera lítið. Við athugun á margfeldinu $T_K^2 \cdot \exp\left(\frac{e\,\phi_K}{kT_K}\right)$ sést, að það hlýtur að hafa lágmark við eitthvað gildi á T_K, en það samsvarar að hámarki á nýtninni . Með þeim efnum, sem nú eru notuð í þessi tæki, er algengt að T_K liggi milli 1000 og 2500 ^oK. Útgeislunin veldur því, að nýtnin versnar aftur þegar hitinn hækkar.

<u>Rafskauta - efni vakúumtækja.</u> Útgufun elektrónanna frá skautunum ákveðst af efstu einum eða tveimur atómlögunum. Það er sem sagt yzta lagið um 10^{-7} cm að þykkt, sem ákveður ϕ_K og ϕ_A . Geislunin frá skautunum, þ.e. innrauða geislunin kemur frá lagi í yfirborðinu, sem er um $0{,}25 \cdot 10^{-4}$ cm. Endurvarp sömu geisla verður einnig í þessu lagi, sem ákveður ε_K og ε_A .

Af þessu er ljóst, að unnt mun vera að velja óháð hvoru öðru efni, sem hafa æskileg gildi á ϕ_K, ϕ_A, ε_K og ε_A.

Sem dæmi má nefna:

Efni	Lausnarspenna V	Nothæft hitasvið ^{o}K
Anóðuefni	ϕ_A	
BaO/SrO á Ni	1	
Cs á AgO	0,75	
Cs á WO	0,71	
Katóðuefni	ϕ_K	
Ba - blandað W	1,7	1200 - 1500
Th á W	2,55	2100 - 2300
Cs á W	1,7	1700 - 1900

Tæki. Smíðuð hafa verið allmörg tæki í tilraunaskyni, en ekki virðist ennþá um neina hagnýta notkun að ræða. Sagt er frá tæki við MIT 4), sem er af díóðugerð hefur $d \leq 0{,}003$ cm, $T_K = 1400^{o}K$, $T_A = 800\ ^{o}K$, þvermál skautanna sem eru sívalningar, sem snúa endunum saman er 0,3 cm. Nýtni er sögð 13%. Í 12) er sagt frá tilraunum hjá General Electric, Schenectady, New York, þar nær nýtnin um 10%, en þar er um plasmatæki að ræða.

Aðalvandamálið, sem hér er við að etja, er að eyða áhrifum rúmhleðslunnar. Takist það, má búast við að unnt verði að smíða tæki með góðri nýtni. Ef gert er ráð fyrir að þetta megi takast mundi vakúumrafali með katóðu úr Ba - blönduðu W og anóðu úr BaO/SrO á Ni gefa eftirfarandi niðurstöður, ef $T_A = 800\ ^{o}K$ og $\epsilon_K = \epsilon_A = 1/3$, samkv. 15):

Anóðuhiti °K	Straum-þéttleiki A/cm^2	Varmi inn, katóða W/cm^2	Varmi út, anóða W/cm^2	Rafafl út W/cm^2	Nýtni %
1173	0,1	2,32	2,25	0,07	3,02
1209	0,5	3,26	2,91	0,35	10,7
1238	1,2	4,68	3,84	0,84	17,9
1293	2,6	7,92	5,96	1,96	24,7
1343	5,2	12,52	8,88	3,64	29,1
1403	9	19,69	13,39	6,3	32,0

Í athugun er að nota þessa aðferð til þess að bæta nýtni kjarnorkustöðva, með því að smíða vakúumrafala um hverja eldsneytisstöng, en kalda skaut rafalans yrði síðan kælt með venjulegum aðferðum, og sá varmi yrði nýttur eins og tíðkast. Kjarnorkustöðvar hafa um 30% nýtni og með vakúumrafala með 20 - 30% nýtni fengist heildarnýtni sem væri 50 - 60%.

C. KEMISK UMMYNDUN.

Við bruna losnar varmi og til þess að ummynda varmaorku í mekaniska orku þarf aflvél, sem byggð er á Carnot-vinnuhringnum. Heildarnýtnin verður alltaf lægri en svokölluð termodynamisk nýtni ($T_1 - T_2$) / T_1, sem sjaldan er hærri en 40 - 50%. Það hefði því mikla þýðingu, ef unnt væri að breyta kemiskri orku í raforku án bruna og útiloka þar með hinn lélega termodynamiska nýtnistuðul.

Eldsneytisrafali (fuel cell). Í venjulegum blýgeymum er raforka ummynduð í kemiska orku og síðan má ummynda kemisku orkuna aftur í raforku. Enginn bruni á sér stað og enginn varmi losnar vegna sjálfrar ummyndunarinnar. Eldsneytisrafali, sem breytir stöðugt kemiskri orku í raforku með hárri nýtni væri æskilegur. Rafali sem myndar CO_2 úr kolefni og súrefni án bruna gæti unnið þannig:

Katóða

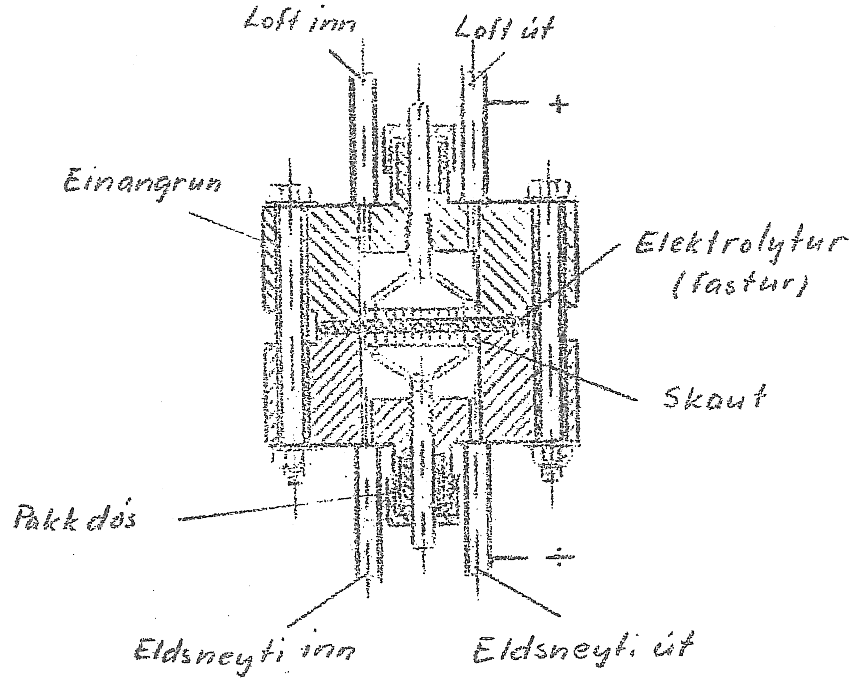
$$C + 2CO_3^{--} \rightleftharpoons 3CO_2 + 4\ e$$

Þynnd með Na_2CO_3 elektrolyt.

Anóða

$$O_2 + 2CO_2 + 4\ e \rightleftharpoons 2CO_3^{--}$$

Fyrirtækið "Pittsburg Consolidated Coal Co." hefur t.d. látið smíða tæki, sem starfar við 500 - 800 °C. Katóðan er gleyp nikkelplata og anóðan er liþíum-blandaður nikkeloxýð hálfleiðari. Elektrolytur er natrium- og liþíumkarbónat í gleypri magnesíum - oxýð- plötu.



„FUEL CELL"

Við lág hitastig notar rafalinn H_2, en við um 800^0C getur hann gengið fyrir blöndu af H_2 og CO (generatorgas). Pósitiva platan þarf blöndu af O_2 og CO_2. Í sambandi við tæki þetta hafa verið miklir tæringarörðugleikar. Nýtni er 40 - 50% en með sérstökum aðferðum má auka hana í 80%. Aflgjöfin er um 3 W/dm^2, sem þýðir að tæki með verulegu afli verða geysistór.

Annað fyrirtæki "Union Carbide", hefur látið uppi um árangur sinn með vatns- og súr-efnis eldsneytisrafala. Einnig hafa unnið að slíku tæki með árangri Justi (Þýzkal.) og Bacon (Engl.). Ameríski herinn hefur notað tæki af þessarri gerð við radarstöðvar í Alaska.

Tæki Bacons er þannig gert:

Brennsluefni : H_2 án CO og CO_2

Oxýderandi efni: hreint O_2

Elektrolýtur: 27% kalíum-hydroxýð

Neg. elektróða: glætt nikkelduft

Pós. elektróða: glætt nikkelduft, hulið svörtu litíumblönduðu nikkeloxýði.

Elektróðustærð: 250 mm í þvermál og 1,6 mm á þykkt.

Selluþykkt: 10 - 12 mm

Vinnuþrýstingur: 50 aty.

Hiti: 200 - 240°C

Spenna í tómagangi: 1,05 V

Spenna við álag: 0,6 V við 1 A/cm^2

0,9 V við 0,2 A/cm^2

Nýtni: 43% við 1 A/cm^2

60% við 0,2 A/cm^2

Brennsluefnisþörf: 65 g H_2 / kWh

500 g O_2 / kWh

Orkuinnihald (rafali + stálflöskur): 0,13 - 0,15 kWh/kg

Til samanburðar á orkuinnihaldi þá hefur blýgeymir 0,025 kWh/kg, silfur - zink -geymir 0,125 kWh/kg.

D. HORFUR.

Þau tæki, sem hér hafa verið nefnd og fyrst verða hagnýtt, eru reyndar heimilistæki. Þegar eru komnar á markaðinn nokkrar gerðir slíkra tækja, einkum kælitæki. Ísskápar, sameinuð hita og kælitæki frá U.S.A. Kæliskápar og litlir rafalar frá Rússlandi. Fyrst þegar tekist hefur að finna efni með hærri gæðastuðli getur orkuvinnsla í stórum stíl orðið hagkvæm. Af íslenzkum orkulindum, sem hagnýta mætti á þennan hátt, má nefna jarðhitann.

Vakúumtækin krefjast hás hitastigs og eru enn skammt á veg komin að tæknilegri fullkomnun.

Eldsneytisrafalar fyrir $H_2 - O_2$ eru rafhlöður, sem nú þegar hafa fengið praktiska þýðingu. Enn virðist vanta mikið á að nota megi eldsneytisrafala til vinnslu á orku úr kolum og öðrum algengum brennsluefnum á ódýran hátt með hárri nýtni, og koma þannig í stað gufustöðva.

E. HEIMILDARRIT.

Rit:

1. A.F. IOFFÉ: Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch 1957.

Tímaritsgreinar:

2. R. Dahlberg: Zur Theorie der Thermoelektrischen Kühlung, Z.f. angew. Physik, 10. Heft 8. 1958.

3. R. Dahlberg: Zur Theorie der reversiblen elektrischen Heizung, sama og 2.

4. G.N. Hatsopoulos and J.Kaye: Measured Thermal Efficiencies of a Diode Configuration of a Thermo Electron Engine, J. of Appl. Phys. 29 No. 7. 1958.

5. B.J. O'Brien and C.S. Wallace: Ettinghauser Effect and Thermomagnetic Cooling, sama og 4.

6. T.C. Harmann: Multiple Stage Thermoelectric Generation of Power, J. of Appl. Phys. 29 No. 10 1958.

7. M.C. Steele and F.O. Rosi: Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Germanium - Silicone Alloys, J. of Appl. Phys. 29. No. 11 1958.

8. G.M. Grover, D.J. Roehling and E.W. Salmi; Properties of a Thermoelectric Cell, Sama og 7.

9. A. Rüch: Zur Frage des Wirkungsgrades Thermoelektrischer Generatoren, ETZ - A - 78, Heft 5. 1957.

10. W.S. Eastwood, L.B. Mullett and J.L. Putman: The American Miniature Nuclear Generator, SNAP III, Nature, March 7, 1959.

11. C. Herring: Theory of the Thermoelectric Power og Semiconductors, The Phys. Review, Vol. 96, No. 5. 1954.

12. V.C. Wilson: Conversion of Heat to Electricity by Thermionic Emission, J. of Appl. Phys. 30 No. 4 1959.

13. J.M Houston: Theoretical Efficiency of the Thermionic Energy Converter, sama og 12.

14. H.F. Webster: Calculation of the Performance of a High-Vacuum Thermionic Energy Converter, sama og 12.

15. K.G. Herngvist: Thermionic Converters, Nucleonics, July 1959.

16. G.M Grover: Los Alamos Plasma Thermocouple, sama og 15.

17. H. Jensen og N. Meyer: Thermoelektriske effekter i halvledere og deres praktiske udnyttelse i køleelementer, Ingeniøren 68. Nr. 5 1959.

18. S. Altung og K. Kümmel: Brændstoffelementets ....
Ingeniøren's Ugeblad, 3. Nr. 13 1959 S. 1-2.

19. Ingeniøren's Ugeblad, 3. Nr. 35. 1959 S. 5-6.