

热电效应

【实验目的】

1. 了解塞贝克效应、帕尔贴效应、汤姆逊效应这三个基本热电效应；
2. 了解并观察半导体的温差发电现象及利用；
3. 了解测量塞贝克系数原理；
4. 测定不同金属材料的塞贝克系数。

【实验原理】

1. 测不同材料的塞贝克系数

A、B 两种材料构成的回路两结点 a、b 存在温度梯度时，会在两结点间产生相应大小及方向的热电势差 ΔU_{ab} ，如图 3。这个现象称作塞贝克效应，衡量热电势大小的参量是塞贝克系数 S 。其定义是两结点间电势差 ΔU_{ab} 与温度差 ΔT 引起的与 ΔT 之比，即 (1) 式所示。一般来说，在大的温差范围内塞贝克系数不是恒定的；但在小的温差范围内，塞贝克系数的变化可以忽略，误差电动势与温差保持很好的线性关系。在本实验的温差范围内，直接用测量得到的温差电动势与对应温差的比值计算塞贝克系数：

$$S = -\frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (4)$$

塞贝克系数的大小取决与构成热电偶的一对材料，实际是热电偶的塞贝克系数。为了使用方便，需要知道各种材料的自身的塞贝克系数。前面提到，纯铜的塞贝克系数约 $2\mu\text{V/K}$ 。用铜（作为图 3 中的材料 B）与某材料构成热电偶，所测热电偶的塞贝克系数可以近似的当成该材料的塞贝克系数。本实验以铜作为电极，相当于图 3 中的材料 B。

2. 热电效应观察及利用

热电效应的应用主要是热电发电和热电制冷。热电发电是塞贝克效应的应用，热电制冷是帕尔贴效应的应用。

由于金属中价电子的密度与温度无关，其运动速度随温度升高而增大不显著，产生的温差电动势很小，一百多年来除了把金属热电偶用于温度测量外，热电效应在技术上没有得到实际应用。本世纪 50 年代以后，半导体材料的出现才使得热电发电和热电制冷进入实用阶段。

本实验用碲化铋（ Bi_2Te_3 ）半导体器件的塞贝克效应，观察其热电势随冷、热面温差变化的规律，利用其产生的电能驱动 LED 灯泡发光。

如果将此器件反过来用，对其通以电流，该器件一个端面会吸收热量而制冷。

【实验仪器】

本“热电效应应用实验仪”包括主机和测量平台，如图 1 所示。

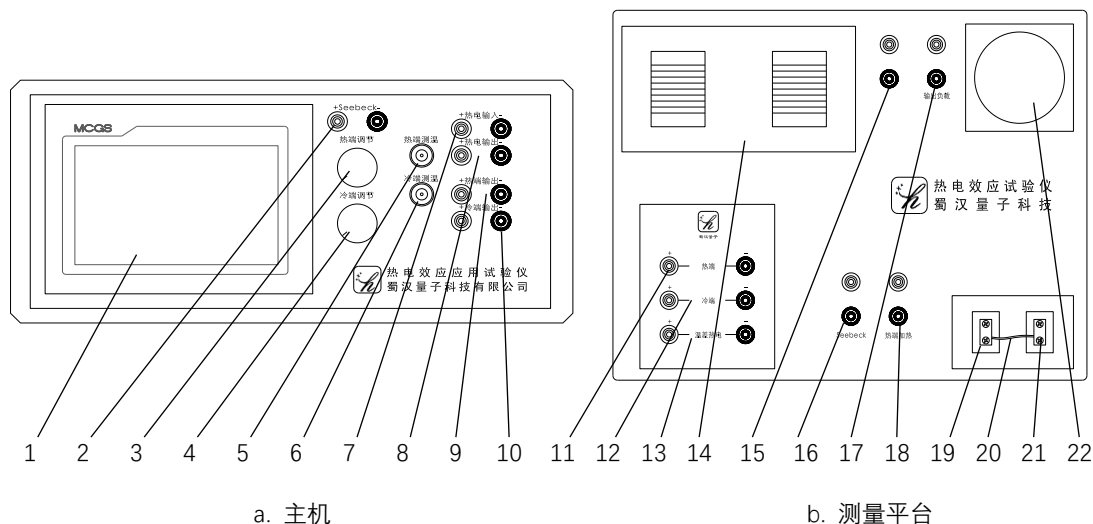


图 1 热电效应应用实验仪

1. 多功能触摸显示屏;
2. Seebeck 金属试样温差电势输入插孔;
3. 热端调节 调节热电发电模块或金属式样热端加热器电压, 电压调节范围 0~12V;
4. 冷端调节 调节热电发电模块冷端散热风扇电压, 电压调节范围 0~12V;
5. 金属试样热端温度传感器信号输入插座;
6. 金属试样冷端温度传感器信号输入插座;
7. 热电输入 热电发电模块温差电动势输入插孔;
8. 热电输出 将热电发电模块温差电动势输出的 LED 灯泡;
9. 热端输出 热电发电模块或金属式样热端加热器电压输出插孔;
10. 冷端输出 热电发电模块冷端散热风扇电压输出插孔;
11. 热端 热电发电模块热端加热器电源输入插孔, 做热电发电实验时与主机上“9”连接;
12. 冷端 热电发电模块散热风扇电源输入插孔, 与主机上“10”连接;
13. 温差热电 热电发电模块温差电动势输出插孔, 与主机上“7”连接;
14. 热电发电模块, 由两块碲化铋半导体制冷器件串联而成;
15. 保留;
16. Seebeck 金属式样温差电动势输出插孔, 与主机上“2”连接;
17. 输出负载 LED 灯泡的电源插孔, 与主机上“8”连接;
18. 热端加热 金属式样热端加热器电源输入插孔, 测金属材料塞贝克系数时与主机上“9”连接;
19. 金属试样热端结点座, 夹被测试样, 用铜制作, 其左侧的温度传感器与主机上“5”连接;
20. 被测金属试样;
21. 金属试样热端结点座, 夹被测试样, 用铜制作, 其右侧的温度传感器与主机上“6”连接;
22. LED 灯泡, 作为热电能的负载, 演示热电效应的应用。

【实验内容】

1. 仪器连接

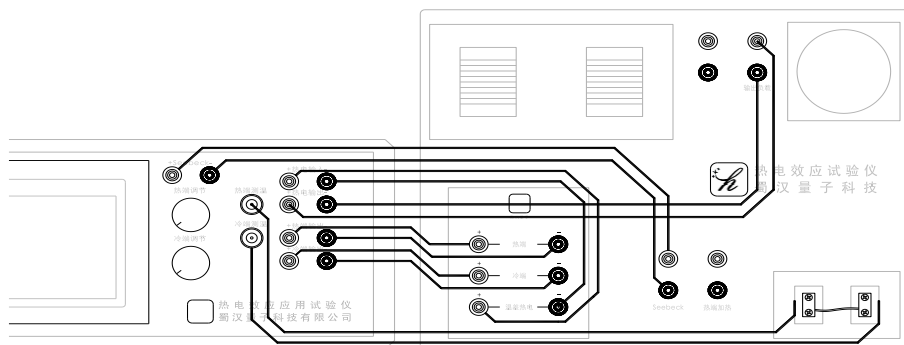


图 2 仪器连线图

2. 温差发电实验

- (1) 按图 2 连接好线路，并确保无明显短路或误接；
- (2) 在主机屏幕上点击“温差发电实验”按钮，进入温差发电实验界面；
- (3) 调节主机面板上热端调节旋钮，增加热电压输出；调节冷端调节旋钮，增加冷端电压输出，增大冷端散热风量；
- (4) 热端、冷端工作一段时间后，热电电压出现读数，当热电电压大于 1.8V 左右时，负载灯泡点亮。
- (5) 分别调节热端电压、冷端电压的大小，观察对热电电压输出的影响，记录观察到的现象。

注意：温差发电的热端温度可能较高，切勿直接触碰。

3. Seebeck 系数测试实验

每台仪器提供了康铜（铜镍合金）、铁丝等至少两种样品，通过热电效应的测量区分判断所用何种样品。

- (1) 将主机“热端输出”（图 1 中标注“9”）的正、负端分别连接至测量平台“热端加热”（图 1 中标注“18”）的红、黑两孔，其余连线如图（3）所示，并确保无明显短路或误接；
- (2) 仪器主屏幕上选择“热电系数实验”按钮，进入 seebeck 系数实验界面；
- (3) 将待测样品装至样品架上，并保证两端接触良好；
- (4) 调节仪器主面板上热端调节旋钮，增加热端电压输出；（一般建议不超过 5V）
- (5) 当每次改变热端调节旋钮后，等待温度稳定后，记录温差热电势，及温度数据；
- (6) 整理平均计算 seebeck 系数值。

注意：seebeck 系数样品台热端温度可能较高，切勿直接触碰。

4. 实验数据记录

样品 I

热电势 (μV)							
高温 ($^{\circ}\text{C}$)							
低温 ($^{\circ}\text{C}$)							
Seebeck 系数 ($\mu\text{V/K}$)							
平均 Seebeck 系数:							

样品 II

热电势 (μV)							
高温 ($^{\circ}\text{C}$)							
低温 ($^{\circ}\text{C}$)							
Seebeck 系数 ($\mu\text{V/K}$)							
平均 Seebeck 系数:							

五. 思考题

对于半导体来说，不同的载流子类型会影响 Seebeck 系数的正负号，但为什么对于电子为输运主体的金属，如本试验中的两种金属丝，其热电势也存在正负之分？

六. 参考资料

热电效应由包括五种不同效应。其中塞贝克、帕尔帖和汤姆逊三种效应表明电和热能相互转换是直接可逆的。另外两种效应是热的不可逆效应，即焦耳和富里叶效应。

塞贝克 (Seebeck) 效应，又称作第一热电效应。它是指由两种不同电导体或半导体连接成的回路因两个结点有温度差异而产生回路电动势的热电现象。这一现象，1821 年由德国物理学家塞贝克发现。

如图 3，在两种金属 A 和 B 组成的回路中，如果使两个接触点的温度不同，则在回路中将出现电流称为热电流，相应的电动势称为温差电动势或热电势。单位温度差所产生的电动势称为温差电动势率或塞贝克系数：

$$S_{AB} = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U_{ab}}{\Delta T} = - \frac{dU_{ab}}{dT} \quad (1)$$

式中， ΔU_{ab} 为热电势大小， ΔT 为两结点的温差。

塞贝克系数不是由一种材料，而是由一对材料形成的。由于所选的材料不同，电位的变化可以是正或负。因此，塞贝克系数不只是大小，而且符号也很重要。

对所有的材料都赋以塞贝克系数的绝对值。这样，热电偶结点的塞贝克系数为两种材料绝对值的差。假设一种材料与某种塞贝克系数为零的理想材料结合在一起，按 (1) 式得到的塞贝克系数就是这种绝对值。实际上，这种理想材料只能是处在极低温度下的超导体。对铜在这样的温度下进行测量并用外延法推算到室温，得到室温下铜的绝对塞贝克系数约为 $2\mu\text{V/K}$ 。由于这个数值在一般测量的误差范围内，所以通常都以铜为偶来测量其他材料，把所得的结果作为该材料的绝对塞贝克系数。

若用 S_A 和 S_B 表示两种材料的绝对塞贝克系数，用这两种材料制成的热电偶的塞贝克系数为 $S_{AB} = S_A - S_B$ 。

一般由纯金属构成的热电偶， S_{AB} 的平均值约为 $20\mu\text{V/K}$ ，由合金材料构成的热电偶， S_{AB} 的平均值约为 $50\mu\text{V/K}$ ；而对于半导体材料， S_{AB} 可达 $1000\mu\text{V/K}$ 。

对于塞贝克效应的进一步研究发现，温差电动势由体积电动势和接触电动势两部分组成。接触电动势是两种材料在结点界面因自由电子浓度不同，由扩散作用导致界面电荷分布而产生的电动势。体积电动势是任何两端存在温差的导电材料内部产生的电动势，在物理学中又称为汤姆逊电动势，由汤姆逊效应产生。

金属塞贝克效应的机理较为复杂，可从两个方面来分析：①电子从热端向冷端的扩散。然而这里的扩散不是浓度梯度（因为金属中的电子浓度与温度无关）所引起的，而是热端的电子具有更高的能量和速度所造成的。如果这种作用是主要的，则这样产生的塞贝克效应的系数应该为负。②电子自由程的影响。因为金属中自由电子的平均自由程与遭受散射（声子散射、杂质和缺陷散射）的状况和能量的变化情况有关。如果热端电子的平均自由程是随着电子能量的增加而增大的话，那么热端的电子将由于一方面具有较大的能量，另一方面又具有较大的平均自由程，而向冷端输运，从而将产生系数为负的塞贝克效应。金属 Al、Mg、Pd、Pt 等即如此。相反，如果热端电子的平均自由程是随着电子能量的增加而减小的话，那么热端的电子虽然具有较大的能量，但是它们的平均自由程却很小，因此电子的输运将主要是从冷端向热端的输运，从而将产生系数为正的塞贝克效应；金属 Cu、Au、Li 等即如此。

帕尔帖 (Peltier) 效应：帕尔帖效应称作热电第二效应，两种不同的金属构成闭合回路，当回路中存在直流电流时，两个接头之间将产生温差。这就是珀尔帖效应 (Peltier Effect)。帕尔帖效应可以视为塞贝克效

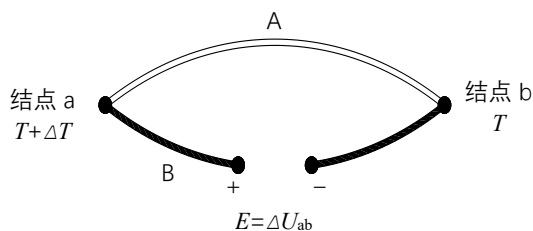


图 3 塞贝克效应示意图

应的逆效应。电荷载体在导体中运动形成电流。由于电荷载体在不同的材料中处于不同的能级，当它从高能级向低能级运动时，便释放出多余的能量；相反，从低能级向高能级运动时，从外界吸收能量。能量在两材料的交界面处以热的形式吸收或放出。

实验表明，界面上单位时间的换热量（帕尔贴热）与电流成正比，即 $Q_p = \pi_{AB} I$ 。 π_{AB} 称为帕尔贴系数。由汤姆逊完成的温差电路热力学分析，确立了塞贝克系数 S_{AB} 和珀尔帖系数 π 之间的关系： $\pi = S_{AB} T$ 。 T 为界面处的绝对温度。因此，两种不同材料结点上单位时间内吸收或放出的热量（帕尔贴热）为：

$$Q_p = S_{AB} TI \quad (2)$$

半导体的塞贝克系数 S_{AB} 较大，常用于热电制冷或温差发电。

汤姆逊 (Thomson) 效应：继塞贝克效应和帕尔贴效应之后的第三个热电效应。汤姆逊效应是指当一根金属棒的两端温度不同时，金属棒两端会形成电势差，如果在其中通以电流，金属棒会吸收或放出热量。

金属中温度不均匀时，温度高处的自由电子比温度低处的自由电子动能大。像气体一样，当温度不均匀时会产生热扩散，因此自由电子从温度高端向温度低端扩散，在低温端堆积起来，从而在导体内形成电场，两端便形成一个电势差。这种自由电子的扩散作用一直进行到电场力对电子的作用与电子的热扩散平衡为止。如果有电流沿导体内电场方向，电场对电荷做功消耗能量，导体以降低温度从周围吸热的方式补充消耗的能量。电流反向，电荷克服电场做功，导体是温度升高，向周围放出热量。实验得出，吸收或放出的热量（汤姆逊热）：

$$\Delta Q_\tau = \tau I \Delta T \quad (3)$$

式中， τ 为汤姆逊系数， I 为通过导体的电流， ΔT 为导体两端的温度差。

根据以上介绍可以看出，塞贝克效应和帕尔贴效应是关于二材料结点或者说界面处的热热电效应，汤姆逊效应是单一材料内的热电效应。