

# Peltier 系数的稳态法和瞬态法测量\*

陈树权<sup>1)</sup> 王剑<sup>1)</sup> 杨振<sup>1)</sup> 朱璨<sup>1)</sup> 罗丰<sup>1)</sup> 祝鑫强<sup>1)</sup> 徐峰<sup>1)</sup>  
王嘉赋<sup>2)†</sup> 张艳<sup>3)</sup> 刘虹霞<sup>3)</sup> 孙志刚<sup>1)3)‡</sup>

1) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

2) (武汉理工大学理学院, 武汉 430070)

3) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

(2022 年 11 月 24 日收到; 2023 年 1 月 5 日收到修改稿)

在热电效应的研究中, Kelvin 关系建立了 Seebeck 系数与 Peltier 系数之间的桥梁, 它将热电材料的制冷与发电性能纳入了统一的评价体系, 并且大大地简化了热电性能测量的过程. 然而非线性 Peltier 效应的理论研究以及部分实验研究表明, Seebeck 系数与 Peltier 系数之间不一定满足 Kelvin 关系. Peltier 系数的精确测量是验证 Kelvin 关系以及研究非线性 Peltier 效应的基础, 但目前其实验研究较少. 本文基于低温电输运测试平台搭建一种采用悬臂梁结构的 Peltier 系数测量装置. 通过测量通电后  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  块体样品表面沿热流方向相邻两点的温差, 得到通电前后的稳态温差以及通电过程中温差随时间的瞬态变化的曲线, 利用稳态法和瞬态法分别得到 Peltier 系数. 通过测量, 不仅仅可以得到材料的 Peltier 系数, 还能得到测量接触点的界面电阻等信息. 研究表明, 在各温度下, 稳态法和瞬态法测量的 Peltier 系数是可以相互印证的, 验证了本实验中测量装置和方法的可靠性. 碲化铋样品 Peltier 系数的测量值与 Kelvin 关系式计算的理论值随温度的变化趋势是一致的, 测量值比理论值约大 20%.

**关键词:** Peltier 效应, 低温测量, 界面电阻, Kelvin 关系

**PACS:** 84.60.Rb, 06.60.Mr, 44.10.+i, 73.50.Fq

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222255

## 1 引言

热电技术作为一种高效、环保的新型能源转换技术, 可以将热能和电能相互转化. 三种主要的热电效应分别为 Seebeck 效应 ( $\Delta U = \alpha \Delta T$ , 其中  $\Delta T$  是样品两端的温差,  $\Delta U$  是样品两端的电势差,  $\alpha$  是材料的 Seebeck 系数)、Peltier 效应 ( $dQ/dt = III$ , 其中  $dQ/dt$  是样品端面在单位时间内的吸热量或放热量,  $I$  是电流,  $II$  是材料的 Peltier 系数) 和 Thomson 效应 ( $dQ/dt = \beta \Delta TI$ , 其中  $dQ/dt$

是样品上沿电流方向在单位时间内的吸热量或放热量,  $\Delta T$  是样品两端的温差,  $I$  是通入样品的电流,  $\beta$  是 Thomson 系数). Seebeck 效应是指材料内的温度梯度引起的载流子定向运动产生电动势的现象; Peltier 效应则是指电流通过不同材料界面时, 在界面处产生的吸热、放热现象. 基于 Seebeck 效应的热电发电技术已经被广泛地应用于太空探索中的放射性同位素发电、柔性可穿戴设备的体温发电供电、汽车废热和工业废热能量的回收等方面<sup>[1-5]</sup>. 而基于 Peltier 效应的热电制冷器件可以用于芯片降温、汽车座椅制冷和加热、量子阱红外探测等多

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12174297, 12204342) 和国家重点研究发展计划 (批准号: 2018YFE0111500) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [jasper@whut.edu.cn](mailto:jasper@whut.edu.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [sun\\_zg@whut.edu.cn](mailto:sun_zg@whut.edu.cn)

个领域, 在温度调控方面具有广阔的应用前景<sup>[6-9]</sup>.

1857年 Kelvin 勋爵<sup>[10]</sup> 基于热力学研究推导出了 Seebeck 系数和 Peltier 系数之间的关系  $\Pi = \alpha T$ , 即 Kelvin 第二关系式. 1948年 Callen<sup>[11]</sup> 利用不可逆热力学<sup>[12]</sup> 的理论, 再次证明了 Kelvin 第二关系式. 随着固体物理学的发展, 1957年 Ioffe<sup>[13]</sup> 和 1962年 Heikes 与 Ure<sup>[14]</sup> 从能带理论方面出发也证明了 Kelvin 关系式的有效性. 但是, 进一步的理论研究表明 Kelvin 关系使用存在一定的限制. 在低对称晶体中和存在磁场时, Peltier 系数将大于 Seebeck 系数与绝对温度的乘积<sup>[15,16]</sup>. 该理论研究提醒我们需要关注 Peltier 系数本身. 目前取得最大商业应用的热电材料碲化铋, 虽然它没有磁性, 但是自旋轨道耦合效应<sup>[17]</sup> 可能会影响其中 Kelvin 关系的成立. 但是由于 Joule 热、Fourier 热、Thomson 热等多种热效应的干扰, 导致 Peltier 系数的直接精准测量较为困难. 所以在现代热电材料研究中, 为了得到材料的 Peltier 系数, 通常还是先测量材料的 Seebeck 系数, 再通过 Kelvin 关系式换算得出. 通过大量的文献调研, Yang 等<sup>[18]</sup> 也指出上述有关 Kelvin 关系式的理论证明和 Peltier 系数的推导都是基于线性条件的, 在非线性条件下 Kelvin 关系式是否成立还需要进一步的工作, 同时他们还指出非线性 Peltier 效应有望实现极低温的制冷. 理论研究也表明, 在金属薄膜、量子点、掺杂半导体中也存在非线性 Peltier 效应<sup>[19-22]</sup>.

目前, 已有部分实验结果表明 Peltier 系数的测量值与 Seebeck 系数之间未能满足 Kelvin 关系式. 如表 1 所列<sup>[23-27,28-31]</sup>, 给出了科研工作者所采用 Peltier 系数测量方法、所测材料、实验所得 Peltier 系数的测量值、通过 Kelvin 关系式得到的

理论值以及两者的相对误差  $P = (|\Pi| - |\alpha T|)/|\alpha T|$ , 是部分研究给出的 Peltier 系数测量值与理论值的相对误差. Garrido 与 Casanovas<sup>[23]</sup> 研究了镍铝/镍铬合金热电偶的 Peltier 效应在热电制冷过程中的作用, 并测量得到了该热电偶的 Peltier 系数, 其测量值比理论值约高 116%. Straube 等<sup>[24]</sup> 使用锁相热成像技术 (LIT) 分别测量了 P 型和 N 型两种多晶硅太阳能电池的 Peltier 系数, 在针对 P 型多晶硅的测量中, 测量值比理论值约小 3.9%, 但 N 型多晶硅的 Peltier 系数测量值比理论值大 67.4%<sup>[25]</sup>. Jin 等<sup>[26]</sup> 同样通过 LIT 技术测量了基于 Ni-ett 器件的 Peltier 系数, 并选择采用热导率仅有  $0.084 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  的二甲苯薄膜衬底托起待测样品, 有效地减少了样品与环境之间的热交换, 极大地提高了测量准确性, 其测量值比理论值小 8.1%. Koyano 与 Akashi<sup>[27]</sup> 使用探针电极测量直流稳态和交流稳态的电压的方法, 实现了对商用碲化铋与电极接触点的局部 Peltier 系数的测量, 其测量值比碲化铋的理论 Peltier 系数小 43.6%.

Kelvin 关系在理论上的局限性和可能存在的非线性效应以及上述实验测量所表明的测量值和理论值的偏差, 意味着 Kelvin 关系直接推导出的 Peltier 系数并不适用于所有情况, 这同时也对 Peltier 系数的精确测量提出了新的要求.

表 1 给出的目前主要的 Peltier 系数测量方法, 包括直接测量法和间接测量法两类. 直接测量法包括外部热源补偿法、热流测量法、锁相热成像法 (LIT) 等. 这类方法使用如热电偶、热敏电阻等接触式传感器以及基于红外热成像技术的非接触式传感器<sup>[32]</sup> 来采集热信号. 接触式测量方式中, 传感器自身作为传热通道会对样品通电后产生的 Peltier

表 1 Peltier 系数测量方法及其结果  
Table 1. Measurement methods of the Peltier coefficient and their results.

| 测量方法   | 研究对象                    | 测量温度 $T/\text{K}$                                     | Peltier 系数          |                            |          |
|--------|-------------------------|---|---------------------|----------------------------|----------|
|        |                         |   | 测量值 $\Pi/\text{mV}$ | 线性理论值 $\alpha T/\text{mV}$ | 相对误差 $P$ |
| 外部热源补偿 | Cu/Bi <sup>[28]</sup>   | 291   | 16.1                | 16                         | 0.6%     |
| 直接法    | 碲化铋热电模组 <sup>[29]</sup> | 300   | 124.0±0.7           | 126                        | -1.6%    |
|        | 镍铝/镍铬 <sup>[23]</sup>   | 310   | 27.2±1.3            | 12.6                       | 115.8%   |
|        | N型多晶硅 <sup>[24]</sup>   | 298   | -72±10              | -43 <sup>[25]</sup>        | 67.4%    |
|        | P型多晶硅 <sup>[24]</sup>   | 298   | 346±10              | 360 <sup>[30]</sup>        | -3.9%    |
|        | 含镍有机薄膜 <sup>[26]</sup>  | 298   | -21.6               | -23.5                      | -8.1%    |
| 间接法    | 测量电阻                    | 金属薄膜界面 <sup>[31]</sup>                                | 295                 | 27.0                       | —        |
|        | 测量电压                    | (Bi, Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> <sup>[27]</sup> | 300                 | 31                         | 55       |

热的测量造成影响; 非接触式测量方式如 LIT 技术通常用于薄片状样品, 但该方法无法在封闭环境中使用. 间接测量法通过研究 Peltier 热对被测系统的电阻、电压等特性的影响来间接表征 Peltier 系数.

上述测量方法都是采用稳态法, 即系统的温度分布达到稳态时, 通过直接测量的 Peltier 热或者间接测量相关的物理量信号来得到 Peltier 系数. 目前还没有利用通入电流以后、系统温度稳定之前的这个变化的瞬态过程来研究 Peltier 系数的方法. 在这里我们提出一种结合有限元模拟计算的 Peltier 系数稳态和瞬态测量方法. 在稳态法测量中, 分别测量正反向电流下的稳态温差并利用 Joule 热不随电流方向改变的原理消去界面 Joule 热对测量的影响, 得到稳态法 Peltier 系数, 即正负电流测量法. 同时, 本研究采用有限元方法拟合通电过程中的瞬态温差, 并通过与实验测量得到的瞬态温差曲线对比得到了瞬态法 Peltier 系数. 与文献报道的 Peltier 系数测量方法相比, 我们利用了稳态的温差数据 (稳态法) 和温度分布达到稳定前的全过程瞬态温差变化数据 (瞬态法), 分别得到了对应的 Peltier 系数. 其中, 所提出使用的瞬态法考虑了所有的因素, 并对多点数据进行了拟合, 有较高的测量精度. 除此之外, 对比文献报道的测量方法, 还得到了界面电阻的相关信息. 在 100—300 K 的温度范围内, 使用稳态法和瞬态法分别研究了商用 N 型碲化铋的 Peltier 系数随温度的变化趋势, 稳态法和瞬态法测量的测量结果是可以相互印证的.

## 2 Peltier 系数的稳态法和瞬态法测量

本实验中, 测量装置的示意图见图 1(a), 该悬臂梁结构用于限制传热通道. 本研究基于东方晨景公司提供低温电输运测量系统开展电、热性能测量, 在测试过程中整个装置处于高真空的低温环境 (100—300 K) 中. 所测试块体样品两端镀上铜电极, 其中 A 端通过 STYCAST 2850FT 导热环氧树脂密封剂将样品固定到铜制热沉 (copper sink) 上, 以此维持样品端面 A 温度的相对稳定. 另外 B 端悬空, 构成悬臂梁结构. 将两个铜电极连接到 Keithley 2450 电流源, 通过设定电流来研究 Peltier 效应的影响. 在样品表面相邻距离为  $\Delta X$  的 1, 2 两点放置 E 型热电偶 TC1 和 TC2, 并连接到数字信

号采集设备 DAQM901A, 可测量两点的温度  $T_1$ ,  $T_2$  以及  $\Delta X$  两端的温差.

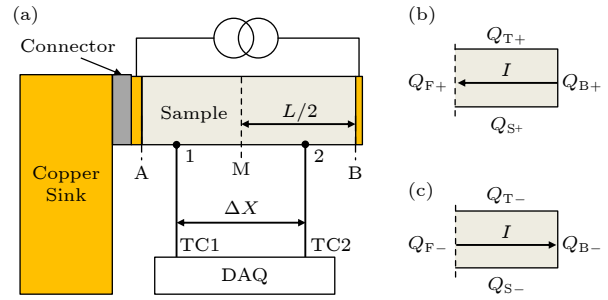


图 1 (a) 测量装置示意图; 通入 (b) 正向电流和 (c) 反向电流后, 系统达到稳态时的热量平衡示意图

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the measuring device. Schematic diagrams of the heat balance when the system reaches a steady state after passing (b) forward and (c) reverse current.

测试中用于固定样品的 STYCAST 2850FT 导热环氧树脂的热导率如图 2 所示 [33], 在 100—300 K 的热导率只有  $1\text{--}1.05\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 明显小于碲化铋的热导率, 很有可能影响热量的传递. 对于这一问题, 基于有限元模拟研究了树脂密封剂厚度对瞬态温差的影响, 如图 3(a) 的模型所示. 分别计算了环氧树脂厚度为 0 (无树脂层), 0.1, 0.4, 0.7 和 1.0 mm 时, 通电后的瞬态温差变化曲线. 从图 3(b) 的计算结果可以得出: 树脂层越薄, 瞬态温差曲线变化的速率越慢, 并越接近于没有树脂层的计算结果; 通电时间越长, 温差愈加趋近于统一, 说明树脂层的厚度不影响最终的稳态温差. 在本工作的测量实验中, 环氧树脂起到固定样品和确保样品端面与铜质热沉不导通的作用. 被连接的两者是紧贴在一起的, 树脂层厚度小于 0.1 mm, 因此该树脂对于瞬态温差的影响可以忽略.

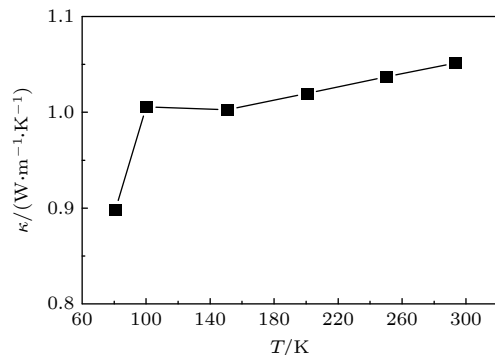


图 2 低温下环氧树脂的热导率

Fig. 2. Thermal conductivity  $\kappa$  of the epoxy resin.

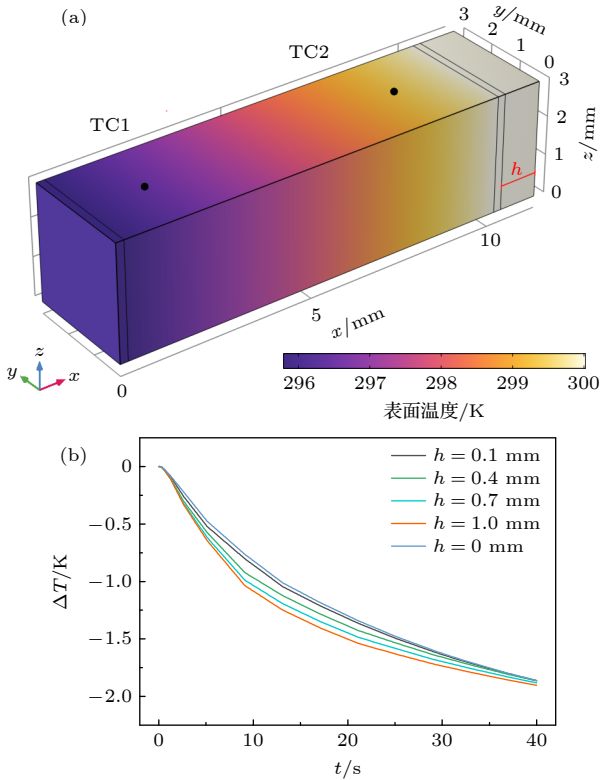


图 3 (a) 用于计算树脂厚度对温差影响的数模, 参数配置与正文中一致 (图中温差  $\Delta T$  为 TC1 点与 TC2 点的温差,  $h$  为树脂层的厚度); (b) 树脂层厚度对瞬态温差的影响  
 Fig. 3. (a) Mathematical model for calculating the influence of resin thickness on temperature difference. The parameter configuration of the model is consistent with the body.  $\Delta T$  is the temperature difference between TC1 and TC2, and  $h$  is the thickness of the resin layer. (b) The influence of resin layer thickness on transient temperature difference.

## 2.1 稳态法

对样品两端通入电流时, A, B 两端的接触界面由于 Peltier 效应分别出现吸热和放热的现象, 样品的表面出现温差. 通电一定时间后, 样品上的温度分布达到稳态, 此时 Fourier 热与 B 端的发热量达到平衡. 通过测量该 Fourier 热, 可推导出 Peltier 热的大小. 但是, B 端的发热量中除了 Peltier 热之外还包含了接触电阻产生的 Joule 热. 由于 Peltier 热与电流成一次关系, 而 Joule 热与电流成二次关系, 可以通过正负电流下接触电阻 Joule 热相减的方法消除该 Joule 热对 Peltier 热测量的影响.

在图 1(a) 中选择样品中部界面 M 至自由端面 B, 如图 1(b) 和图 1(c) 所示的区域, 研究该区域在通入电流后达到稳态时的传热过程. 温度分布达到稳态时, 距离为  $\Delta X$  的两个热电偶之间的温差

为  $\Delta T$ , 那么样品上的温度梯度为  $\nabla T = \Delta T / \Delta X$ . 为简单起见, 忽略了样品的热辐射、热电偶以及导线的传热 (铜导线的热导系数约为  $0.1 \text{ mW} \cdot \text{K}^{-1}$ , 与样品的热导系数  $1.75 \text{ mW} \cdot \text{K}^{-1}$  相比很小). 通过界面 M 的 Fourier 热  $Q_F$ , B 端的发热量  $Q_B$ , M 至 B 面的发热量  $Q_S$  以及 Thomson 热  $Q_T$  之间存在着这样的平衡关系:

$$Q_F = Q_B + Q_S + Q_T, \quad (1)$$

式中  $Q_F = \kappa A \nabla T$ ,  $\kappa$  为热导率,  $A$  为截面积,  $\nabla T$  为温度梯度.  $Q_B = I^2 R_B + Q_P$ , 其中第一项是界面接触电阻导致的 Joule 热, 第二项为 Peltier 热  $Q_P = \Pi I$ ,  $R_B$  为 B 端的接触电阻. M 至 B 端面长度为  $L/2$  的样品上的焦耳热  $Q_S = (I^2 A / \sigma + \alpha \nabla T I) L / 2$ , 其中第一项为样品的体 Joule 热, 第二项是由于热梯度下 Seebeck 电场所导致的额外 Joule 热<sup>[34]</sup>. M 至 B 端面的样品上的 Thomson 热  $Q_T = \beta \nabla T I L / 2$ , 其中  $\beta$  为 Thomson 系数.

通入正向的电流  $I$  后, 系统达到稳态时 (图 1(b)), 可以得到

$$I^2 R_B + \Pi I + I^2 \frac{L/2}{\sigma A} + \alpha \nabla T_+ I L / 2 + \beta \nabla T_+ I L / 2 = \kappa A \nabla T_+, \quad (2)$$

其中  $\nabla T_+$  是通入正向电流时的温度梯度; 式中第 1 项为 B 端接触电阻的 Joule 热; 第 2 项为 B 端的 Peltier 热; 第 3 项为样品自身的 Joule 热,  $\sigma$  是材料的电导率; 第 4 项为 Seebeck 电场导致的 Joule 热; 第 5 项为 Thomson 热; 等式右侧为 Fourier 热. 通以反方向的电流, 测量系统达到稳态时如图 1(c), 有

$$I^2 R_B - \Pi I + I^2 \frac{L/2}{\sigma A} - \alpha \nabla T_- I L / 2 - \beta \nabla T_- I L / 2 = \kappa A \nabla T_-, \quad (3)$$

其中  $\nabla T_-$  是此时的温度梯度. (2) 式与 (3) 式作差可以消去第 1 项和第 2 项的 Joule 热, 得到

$$\Pi = \frac{\kappa A (\nabla T_+ - \nabla T_-)}{2I} - \frac{L}{4} (\alpha + \beta) (\nabla T_+ + \nabla T_-). \quad (4)$$

可以看出, Peltier 系数  $\Pi$  主要由两项构成, 其中第 1 项与热导率  $\kappa$  相关, 第 2 项与热电系数  $(\alpha + \beta)$  和样品长度  $L$  相关. 实测中, 碲化铋在 300 K 时的热导率  $\kappa = 1.73 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , Seebeck 系数  $\alpha = -174 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ , Thomson 系数  $\beta = T d\alpha / dT = -88 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ; 100 mA 正向和负向电流下的温度梯度

分别为  $\nabla T_+ = -4.91 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$  和  $\nabla T_- = 6.22 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$ . 将这些参数代入 (4) 式, 得到 300 K 的 Peltier 系数  $\Pi(\pm 100 \text{ mA}) = -64.24 \text{ mV}$ . 其中第 1 项为  $-65.36 \text{ mV}$ , 第 2 项为  $-0.12 \text{ mV}$ , 可以发现热电系数  $(\alpha + \beta)$  对  $\Pi$  的影响很小. 同样地, 也测量了  $\pm 50 \text{ mA}$  下的 Peltier 系数, 其正向和负向电流下的温度梯度分别为  $-2.64 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$  和  $2.91 \text{ K}\cdot\text{cm}^{-1}$ , 通过 (4) 式计算得到的 Peltier 系数  $\Pi(\pm 50 \text{ mA}) = -64.17 \text{ mV}$ , 与  $\pm 100 \text{ mA}$  的测量结果一致.

同样地, (2) 式和 (3) 式相加可以消去 Peltier 热, 得到界面电阻的表达式:

$$R_B = \frac{\kappa A (\nabla T_+ + \nabla T_-)}{2I^2} - \frac{(\alpha + \beta) (\nabla T_+ - \nabla T_-) L}{4I} - \frac{L}{2\sigma A}. \quad (5)$$

实测中, 碲化铋样品在 300 K 的电导率为  $7.4 \times 10^4 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ , 结合以上给出的数据,  $R_B(\pm 100 \text{ mA}) = 61 \text{ m}\Omega$ ,  $R_B(\pm 50 \text{ mA}) = 46 \text{ m}\Omega$ . 结果显示, Peltier 系数的测量并没有受到电流大小的影响, 但界面电阻的大小受到了电流大小的影响.

在上述讨论中, 按照距离为  $\Delta X$  两点的温差  $\Delta T$  得到了温度梯度  $\nabla T$ , 这意味着我们默认整个样品的温度梯度是线性的. 但是样品自身 Joule 热可能会导致样品温度呈非线性分布, 从而影响我们得到正确的温度梯度. 但是对该碲化铋样品测量结果表明, 这部分 Joule 热对测量结果的影响是有限的. 本文采用的样品为长条状 N 型商用碲化铋, 其长度  $L = 9.6 \text{ mm}$ , 截面积  $A = 6.8 \text{ mm}^2$ . 分别测量不同温度下, 样品通入  $I = 100 \text{ mA}$  电流后达到稳态时的 Fourier 热以及样品自身的 Joule 热. 其中材

料自身的 Joule 热  $Q_J = I^2 L / (\sigma A)$ , 样品的 Fourier 热  $Q_F = \kappa A \nabla T$ , 见表 2. 结果表明, 在 100—300 K 的温度范围内, 样品自身的 Joule 热的大小仅为 Fourier 热的约 2.5%. 因此在后续的实验忽略了样品 Joule 热对整个样品的温度线性分布的影响, 并认为整个样品的温度是线性分布的. 这样我们可以用两点所测量的温差除以两点的距离所得到的温度梯度代表整个样品的温度梯度.

## 2.2 瞬态法

瞬态法采用有限元模拟方法研究通入电流后系统温度瞬态变化过程, 通过拟合得到材料的 Peltier 系数. 在热电材料的有限元计算中, 有如下两个控制方程:

$$\mathbf{J} = -\sigma (\nabla V + \alpha \nabla T), \quad (6)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) + \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}, \quad (7)$$

其中  $\sigma$  为电导率,  $\nabla V$  为电场梯度,  $\nabla T$  为温度梯度,  $\rho$  为密度,  $C_p$  为恒压热容,  $\partial T / \partial t$  为温度变化率,  $\kappa$  为热导率,  $\mathbf{E}$  为电场强度. (6) 式表明热电器件中的电流是由电场和温度场决定的. (7) 式表明单元体中内能的变化 (等号左侧) 等于通过单元体边界的热量 (右侧第 1 项) 和单元体产生的 Joule 热 (右侧第 2 项). 上述公式表明由于 Peltier 效应导致热电材料中的瞬态温差变化时, 测量电流、环境温度、样品的 Seebeck 系数、电导率、热导率以及恒压热容等因素都会产生影响. 其中, 样品的恒压热容很大程度上决定了温度变化的快慢.

本研究采用多物理场有限元模拟软件 COMSOL 拟合瞬态温差曲线并计算 Peltier 系数. 因为用于固化的树脂层很薄, 对于瞬态温差的影响可以忽略不计, 同时为了简化模拟, 所以在模型中忽略了界面间的热阻. 对于材料的输运特性, 因为试验样品为多晶碲化铋, 所以材料的输运特性应该设置为各向同性. 建立的数学模型如图 4(a) 所示, 热电材料的长、宽、高分别为 9.6, 2.58 和 2.64 mm. 两侧黄色区域的电极厚度均为 0.2 mm. 在 COMSOL 中使用物理场控制的网格, 并将单元格大小设置为常规. 完整网格包含 2768 个域单元、1008 个边界单元和 164 个边单元, 最小单元格大小为 0.18 mm, 最大单元格大小为 1 mm. 选择左侧电极作为接地端, 右侧电极作为端子输入电流, 其余表面设置为

表 2 样品在不同温度下的 Joule 热与 Fourier 热 (测量电流  $I = 100 \text{ mA}$ )

Table 2. Sample's Joule and Fourier heat at various temperatures with the measured current  $I = 100 \text{ mA}$ .

| 测量温度<br>$T/\text{K}$ | Joule热<br>$Q_J/(10^{-4} \text{ W})$ | Fourier热<br>$Q_F/(10^{-3} \text{ W})$ | $Q_J/Q_F$<br>/% |
|----------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 100                  | 0.357                               | 1.33                                  | 2.69            |
| 140                  | 0.510                               | 2.24                                  | 2.28            |
| 180                  | 0.756                               | 3.27                                  | 2.31            |
| 220                  | 1.07                                | 4.59                                  | 2.34            |
| 260                  | 1.48                                | 6.00                                  | 2.47            |
| 300                  | 1.88                                | 7.33                                  | 2.56            |

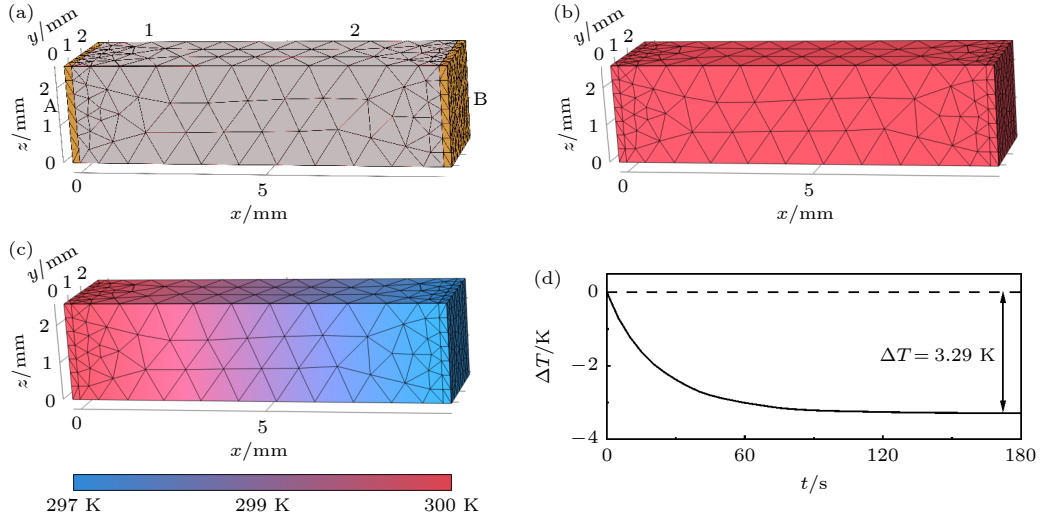


图4 (a) 用于瞬态法计算的 COMSOL 数学模型; 通电 (b) 0 和 (c) 180 s 时, 样品表面的温度分布; (d) 探针 1, 2 之间的温差随时间变化的曲线图

Fig. 4. (a) COMSOL mathematical model for transient calculation. The temperature distribution on the surface of the sample at (b) 0 and (c) 180 s. (d) The curve of transient temperature difference between probe 1 and probe 2.

电绝缘. 在固体传热的配置中, 为了与测量装置保持一致, 设置靠近热沉的端面 A 作为温度稳定面, 其余表面均设置为热绝缘.

图 4(b) 和图 4(c) 给出了 300 K 时通入 100 mA 电流前 (0 s) 与通电 180 s 后样品的温度分布结果. 通过电流以后, 在 A 和 B 两个端面由于 Peltier 效应从而导致系统温度从初始平衡态 (0 s) 过渡到新的平衡态 (180 s). 图 4(d) 给出了瞬态温差测量值随时间的变化曲线. 由于热电材料与电极之间不可避免地存在接触电阻, 必须考虑接触电阻所产生的焦耳热的影响. 在这里将界面的热流密度  $Q = III + I^2 R_B = U_B I$ , 其中  $U_B$  定义为 B 端的热源参数. 将不同  $U_B$  作为模拟参量代入有限元模拟软件 COMSOL 进行计算, 可以得到不同的瞬态温差曲线. 在 COMSOL 有限元模拟中, 设置 1, 2 两个相距 6.7 mm 域点探针测量瞬态温差, 如图 4(a) 所示. 模拟的瞬态温差曲线是关于  $U_B$  的函数, 即  $\Delta T_{\text{cal.}}(t, U_B)$ . 使用最小二乘法可以计算出模拟曲线和实验测量曲线的平均方差值:

$$L = \frac{1}{t_a} \int_0^{t_a} [(\Delta T_{\text{meas.}}(t) - \Delta T_{\text{cal.}}(t, U_B))]^2 dt, \quad (8)$$

其中  $t_a$  为测量的总时长,  $\Delta T_{\text{meas.}}(t)$  为实验测量的瞬态温差, 调整参数  $U_B$  使得  $L$  达到最小值.

采用上述方法分别拟合正向电流和反向电流的瞬态温差曲线, 从而可以得到相应的正热源参数  $U_{B+} = II + IR_B$  和负热源参数  $U_{B-} = II - IR_B$ .

则热电材料的 Peltier 系数为

$$II = (U_{B+} + U_{B-})/2. \quad (9)$$

相应的界面电阻:

$$R_B = (U_{B+} - U_{B-})/(2I). \quad (10)$$

图 5(a) 给出了在 300 K 通过电流为 +100 mA 时模拟曲线和实验测量曲线的平均方差值  $L$  随  $U_B$  的变化关系. 如图 5(a) 所示当  $U_B$  取 -58.6 mV 时,  $L$  达到最小值 0.0087 K<sup>2</sup>. 这样就得到了正热源参数  $U_B(+100 \text{ mA}) = -58.6 \text{ mV}$ . 如图 5(b) 所示, 当采用热源参数 -58.6 mV 进行模拟时, 所得到的瞬态模拟温差曲线与测量值符合得很好.

同理, 当电流为 -100 mA, 可得到  $U_B(-100 \text{ mA}) = -70.1 \text{ mV}$ . 根据 (9) 式和 (10) 式可以得到 Peltier 系数  $II(\pm 100 \text{ mA}) = -64.34 \text{ mV}$ , 相应的界面电阻  $R_B = 57.5 \text{ m}\Omega$ . 对于电流为  $\pm 50 \text{ mA}$  的瞬态温差曲线, 采用上述方法可得到 Peltier 系数  $II$  和界面电阻  $R_B$ , 分别为 -64.34 mV 和 43 m $\Omega$ . 瞬态法测量得到的 Peltier 系数 (-64.34 mV( $\pm 100 \text{ mA}$ ), -64.34 mV( $\pm 50 \text{ mA}$ )) 与采用稳态法测得的 Peltier 系数 (-64.24 mV( $\pm 100 \text{ mA}$ ), -64.17 mV( $\pm 50 \text{ mA}$ )) 十分接近. 另外, 本文计算得到的界面电阻  $R_B$  与 Ranu 等<sup>[35]</sup> 报道的相近尺寸样品的界面电阻在同一量级的. 上述测量结果表明我们采用稳态法和瞬态法测量 Peltier 系数是可靠的.

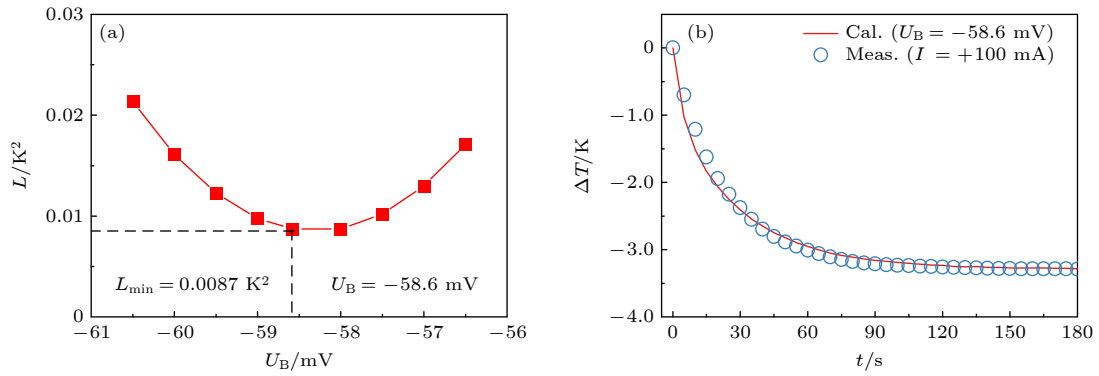


图 5 (a) 300 K 时不同热源参数  $U_B$  时的总体方差  $L$ ; (b) +100 mA 电流和最优  $U_B$  值 (-58.6 mV) 下瞬态温差测量值 (meas.) 与模拟值 (cal.) 随时间的变化

Fig. 5. (a) Plot of variance on the coefficient of the boundary heat source at 300 K; (b) the change curve of the transient temperature difference between measured value (meas.) and simulated value (cal.) with time under the condition of +100 mA current and optimum  $U_B$  (-58.6 mV).

### 3 分析与讨论

对于稳态测量法, 基于 (1) 式所述的能量平衡关系进行测量. 考虑到界面电阻的热量难以测量, 通入正向电流和反向电流分别进行了实验, 如 (2) 式和 (3) 式所示. 两式做差消去这部分焦耳热, 得到了 Peltier 系数的计算公式 (4). 根据 (4) 式, 最终影响 Peltier 系数测量值的因素除了两次测量的温度梯度  $\nabla T$  外, 还有热导率  $\kappa$ 、样品的截面积  $A$ 、测试电流  $I$ 、样品长度  $L$  以及样品的热电系数 ( $\alpha + \beta$ ). 对于瞬态测量法, 我们则是基于有限元模拟, 使用最小二乘法拟合测量的瞬态温度变化曲线得到最佳的热源参数  $U_B$ , 再根据 (9) 式计算得到 Peltier 系数. 而有限元模拟中, 控制方程为 (6) 式和 (7) 式, 因此影响 Peltier 系数测量值的因素除了稳态法中的相关因素, 还有电导率  $\sigma$ 、密度  $\rho$  和恒压热容  $C_p$ . (4) 式中第 2 项对 Peltier 系数测量值的影响很小, 第 1 项中的热导率  $\kappa$ 、截面积  $A$ 、温度梯度  $\nabla T$  和测试电流  $I$  决定了稳态法 Peltier 系数的测量值. 截面积和测试电流都具有较高的测量精度, 但是热导率测量精度是  $\pm 10\%$ 、温度梯度的测量精度是  $\pm 5\%$ . 在瞬态法中, 根据控制方程 (7), 需要考虑的材料密度  $\rho$  和恒压热容  $C_p$  都具有较高的测量精度. 因此在稳态法中需要着重考虑热导率和温度梯度的测量精度, 在瞬态法中需要着重考虑瞬态温差曲线的测量精度. 瞬态法拟合了多点的温差数据, 考虑了所有的因素, 因此具有较高的测量精度. 在上述基础上, 分别使用稳态法和瞬态法测量了碲化铋 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) 样品在 100—300 K 之间的 Peltier 系

数. 碲化铋是一个具有优良热电性能的材料, 具有较大的 Seebeck 系数和电导率, 同时热导率一般低于  $3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 这样一般通入较小的电流就可以实现较大的温差, 这有助于减小测量误差. 为了得到碲化铋的 Peltier 系数, 分别采用四探针法、稳态测量法和稳态单点测量法<sup>[36]</sup> 测量了样品在相应温度下的电导率  $\sigma$ 、热导率  $\kappa$  以及 Seebeck 系数  $\alpha$  等参数, 如图 6(a)—(c) 所示; Thomson 系数  $\beta$  由公式  $\beta = Td\alpha/dT$  计算得到, 见图 6(d). 所有测量结果与 Zhang 等<sup>[37]</sup> 和 Yang 等<sup>[38]</sup> 的报道接近. 样品的密度  $\rho$  采用阿基米德排水法测量, 大小为  $7.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; 恒压热容  $C_p$  使用文献报道的值  $165 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[39]</sup>.

在 100—300 K 温度范围内, 测量了  $\pm 100 \text{ mA}$  和  $\pm 50 \text{ mA}$  电流下的瞬态温差曲线, 并使用最小二乘法进行了拟合, 如图 7 所示. 样品自由端 B 在通入正向电流时制冷, 所测量两点之间的温差为负; 当通入反向电流时样品自由端 B 泵热, 所测量两点之间的温差为正; 当环境温度越低, 由图 7 可见所得到的稳态温差也越小. 表 3 列出了不同温度下通入  $\pm 100 \text{ mA}$  和  $\pm 50 \text{ mA}$  电流下所得到的稳态温差  $\Delta T_{\text{std}}$  和通过 (4) 式和 (5) 式计算出的不同温度下的 Peltier 系数  $II_{\text{std}}$  和  $R_B$ .

在 100—300 K 温度范围内, 采用瞬态法可以得到不同温度下通入  $\pm 100 \text{ mA}$  和  $\pm 50 \text{ mA}$  电流下的热源参数  $U_{B+}$  和  $U_{B-}$ , 见表 4. 图 8(a) 给出了热源参数  $U_{B+}$  和  $U_{B-}$  随温度的变化图. 我们发现热源参数  $U_{B+}$  和  $U_{B-}$  随温度的上升而增大.  $U_{B-}$  (-100 mA) 的绝对值要大于  $U_{B+}$  (+100 mA) 的绝对值, 这是因为通以反向电流时, 焦耳热和 Peltier 热均为放热,

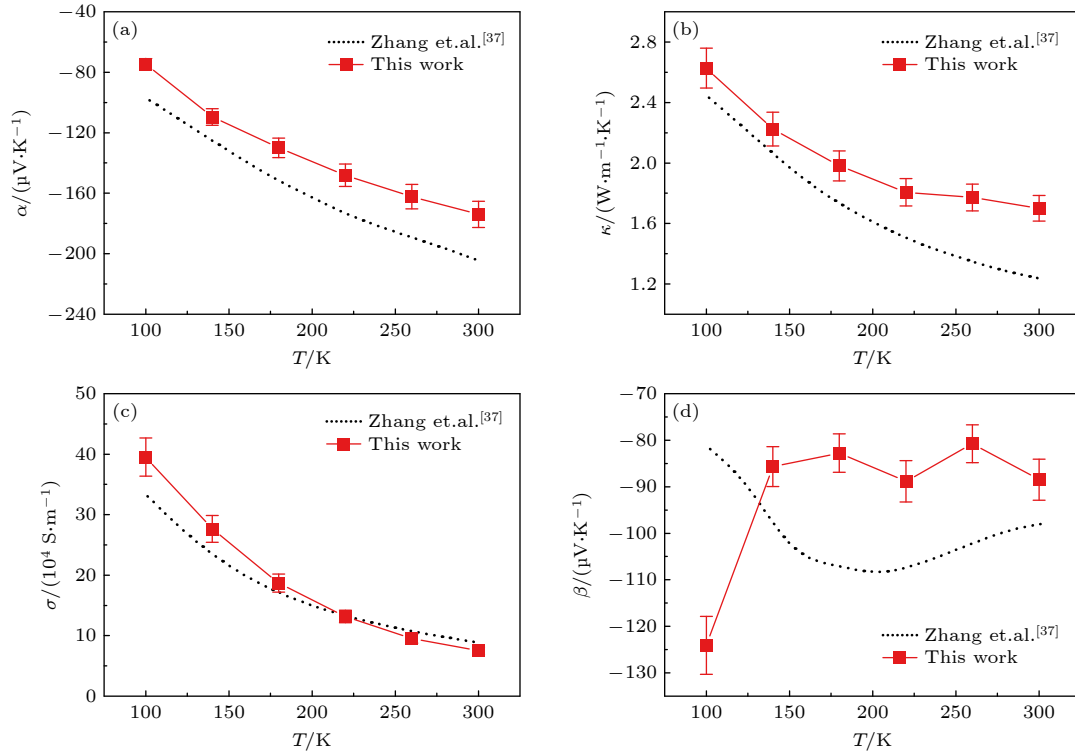


图 6 样品的 (a) Seebeck 系数  $\alpha$ 、(b) 热导率  $\kappa$ 、(c) 电导率  $\sigma$  和 (d) Thomson 系数  $\beta$  在 100—300 K 随温度变化的趋势图  
 Fig. 6. (a) Seebeck coefficient, (b) thermal conductivity, (c) conductivity and (d) Thomson coefficient as a function of temperature for our sample under 100–300 K.

两者叠加; 而通以正向电流时, 焦耳热为放热, 而 Peltier 热为吸热, 两者部分抵消. 另外  $U_B(-100 \text{ mA})$  的绝对值也要大于  $U_B(-50 \text{ mA})$ , 这是因为这时热源参数中的焦耳热部分的贡献随着电流增大而增大. 同理也可以得到  $U_B(+100 \text{ mA})$  的绝对值小于  $U_B(+50 \text{ mA})$  的绝对值. 可以通过 (9) 式和 (10) 式计算得到  $\pm 100 \text{ mA}$  和  $\pm 50 \text{ mA}$  测试电流下的瞬态法 Peltier 系数和界面电阻  $R_B$ , 其结果见表 4.

图 8(b) 给出了稳态法、瞬态法得到的 Peltier 系数随温度的变化曲线, 同时也给出了由 Kelvin 第二关系式计算得到的理论计算值  $\Pi_{\text{cal}}$ . 稳态法  $\pm 100 \text{ mA}$  测量的 Peltier 系数  $\Pi_{\text{sta}}$  与瞬态法  $\pm 100 \text{ mA}$  测量的 Peltier 系数  $\Pi_{\text{trans}}$  基本一致, 故三条曲线在图上基本重合. 比如在 260 K 时,  $\Pi_{\text{sta}}$  ( $\pm 100 \text{ mA}$ ) 和  $\Pi_{\text{trans}}$  ( $\pm 100 \text{ mA}$ ) 分别为  $-52.60 \text{ mV}$  和  $53.06 \text{ mV}$ , 表现出良好的一致性, 表明我们采用的稳态法和瞬态法是可靠的. 随温度的升高, 稳态法和瞬态法所测得的 Peltier 系数的绝对值  $|\Pi_{\text{trans}}|$  均呈现线性增长的趋势. 为了确保数据的可靠性, 重复了 5 次稳态法的测量, 如图 9 所示. 该数据计算得到的 Peltier 系数见表 5, 各温度下测量数据的平均相对误差小于 3%. 与 Kelvin 第二关系式算

得的理论计算值  $\Pi_{\text{cal}}$  对比后发现, 稳态法和瞬态法测量得到的 Peltier 系数的绝对值均大于理论值, 在 140—300 K 温度范围内相对误差百分比  $P = (|\Pi| - |\alpha T|) / |\alpha T|$  约为 20%, 但在更低温度 100 K 时, 相对误差  $P$  约是 46%, 这可能是低温下 Peltier 系数的绝对值较小, 测量难度增大, 导致测量的相对误差增大所导致的. 对于实验值比理论值高的这一测量结果, 从三个方面进行分析. 首先, Peltier 系数理论值通过 Kelvin 第二关系式  $\Pi = \alpha T$  计算得到, 其中 Seebeck 系数  $\alpha$  的测量精度为  $\pm 5\%$ , 因此 Seebeck 系数的测量精度可能是偏差的成因之一. 其次, 在 (4) 式的 Peltier 系数测量值的表达式中, 第 1 项的主要影响因素为热导率  $\kappa$  和温度梯度  $\nabla T$ , 第 2 项与热电系数  $(\alpha + \beta)$  和样品长度  $L$  相关. 在计算中, 发现第 1 项对 Peltier 系数有着决定性的影响, 而第 2 项对于 Peltier 系数的影响微乎其微. 第 1 项中的温度梯度的测量精度为  $\pm 5\%$ , 而测量结果比理论值大约 20%, 因此我们认为热导率测量值的偏高也是 Peltier 系数测量值的绝对值偏大的一大成因. 分析我们热导率的测量实验, 在低温测量热导率时使用的热源实际存在一定的热量损失, 将会导致热导率偏大, 从而使得 Peltier 系数

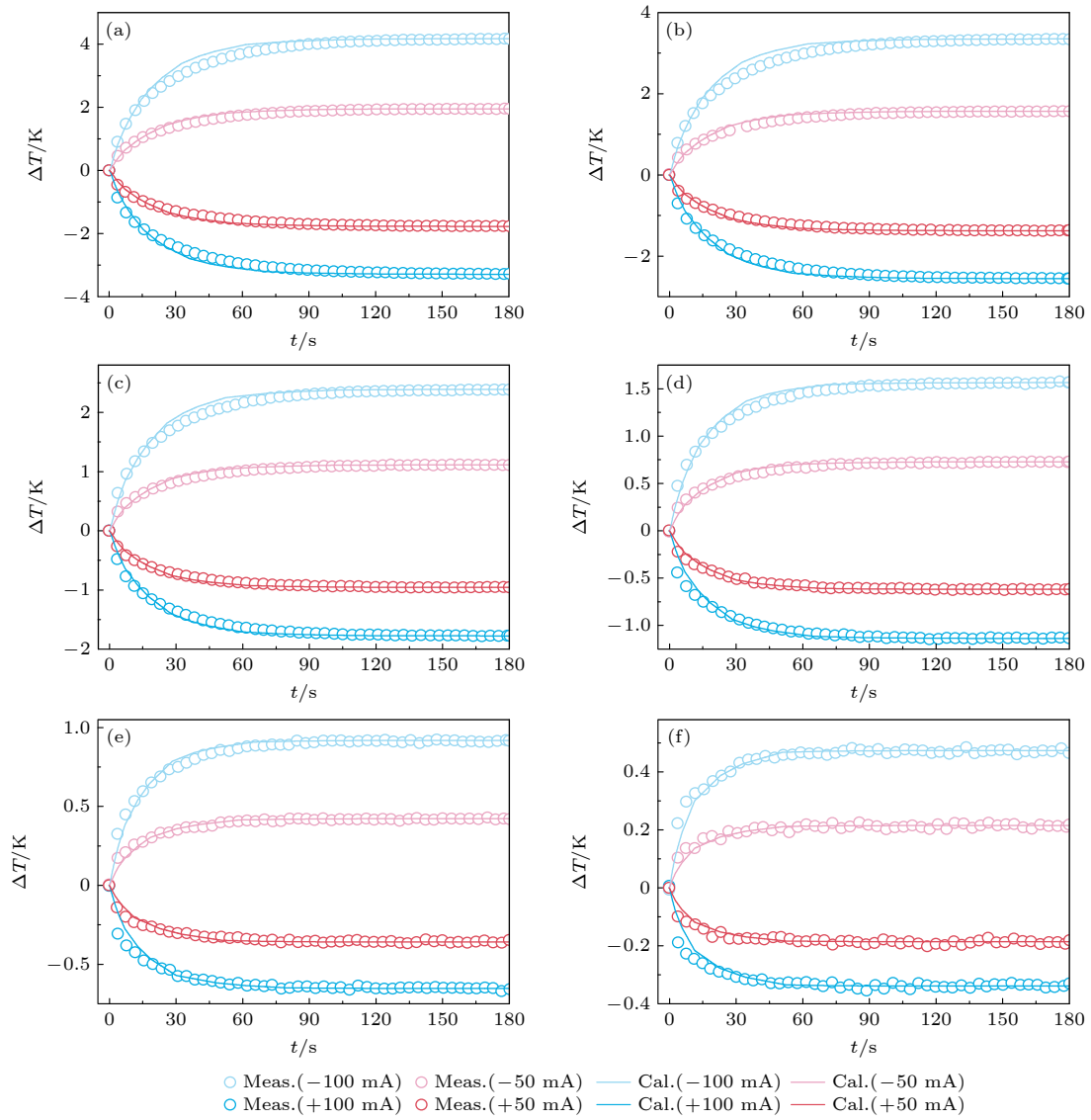


图 7 (a) 300, (b) 260, (c) 220, (d) 180, (e) 140 和 (f) 100 K 时, 对样品分别通入  $\pm 100$  mA 和  $\pm 50$  mA 电流后, 瞬态温差的测量结果和相应的拟合结果, 其中 meas. 为测量的数据曲线, cal. 为拟合的数据曲线

Fig. 7. At (a) 300, (b) 260, (c) 220, (d) 180, (e) 140 and (f) 100 K, the measured transient temperature difference of the sample and its fitting results after  $\pm 100$  mA and  $\pm 50$  mA current are applied to the sample respectively. Where meas. is the measured curve, cal. is the fitted curve.

表 3 不同温度、不同电流下测得的稳态温差与相应的稳态法 Peltier 系数和界面电阻

Table 3. Measured steady-state temperature difference and its Peltier coefficient and interface resistance of steady-state method at different temperatures and currents.

| 测试温度 $T/K$ | 不同测试电流 $I$ 时的稳态温差 $\Delta T_{\text{std.}}/K$ |         |        |        | Peltier 系数 $\Pi_{\text{std.}}/mV$ |             | 界面电阻 $R_B/m\Omega$ |             |
|------------|--|---------|--------|--------|-----------------------------------|-------------|--------------------|-------------|
|            | -100 mA                                      | +100 mA | -50 mA | +50 mA | $\pm 100$ mA                      | $\pm 50$ mA | $\pm 100$ mA       | $\pm 50$ mA |
| 100        | 0.47   | -0.34   | 0.21   | -0.19  | -11.38                            | -11.23      | 16.49              | 13.78       |
| 140        | 0.92   | -0.65   | 0.42   | -0.36  | -19.10                            | -19.02      | 28.71              | 27.24       |
| 180        | 1.56   | -1.14   | 0.73   | -0.62  | -28.15                            | -28.10      | 38.83              | 39.78       |
| 220        | 2.39   | -1.77   | 1.11   | -0.96  | -39.85                            | -39.66      | 49.89              | 51.37       |
| 260        | 3.35   | -2.55   | 1.57   | -1.38  | -52.69                            | -52.63      | 58.79              | 56.42       |
| 300        | 4.17   | -3.29   | 1.95   | -1.77  | -65.29                            | -65.22      | 61.03              | 46.41       |

表 4 不同温度、不同电流下测得的热源参数与相应的瞬态法 Peltier 系数和界面电阻

Table 4. Measured heat source parameters and its Peltier coefficient and interface resistance of transient method at different temperatures and currents.

| 测试温度 $T/K$ | 不同测试电流 $I$ 时的热源参数 $U_B/mV$ |         |        |        | Peltier 系数 $\Pi_{trans.}/mV$ |             | 界面电阻 $R_B/m\Omega$ |             |
|------------|----------------------------|---------|--------|--------|------------------------------|-------------|--------------------|-------------|
|            | -100 mA                    | +100 mA | -50 mA | +50 mA | $\pm 100$ mA                 | $\pm 50$ mA | $\pm 100$ mA       | $\pm 50$ mA |
| 100        | -12.41                     | -9.29   | -11.36 | -10.06 | -10.85                       | -10.71      | 15.60              | 13.00       |
| 140        | -20.32                     | -15.09  | -18.87 | -16.39 | -17.71                       | -17.63      | 26.15              | 24.80       |
| 180        | -30.82                     | -23.45  | -28.98 | -25.19 | -27.14                       | -27.09      | 36.85              | 37.90       |
| 220        | -42.99                     | -33.52  | -40.5  | -35.63 | -38.26                       | -38.07      | 47.35              | 48.70       |
| 260        | -59.00                     | -47.11  | -55.85 | -50.1  | -53.06                       | -52.98      | 59.45              | 57.50       |
| 300        | -70.06                     | -58.61  | -66.49 | -62.18 | -64.34                       | -64.34      | 57.25              | 43.10       |

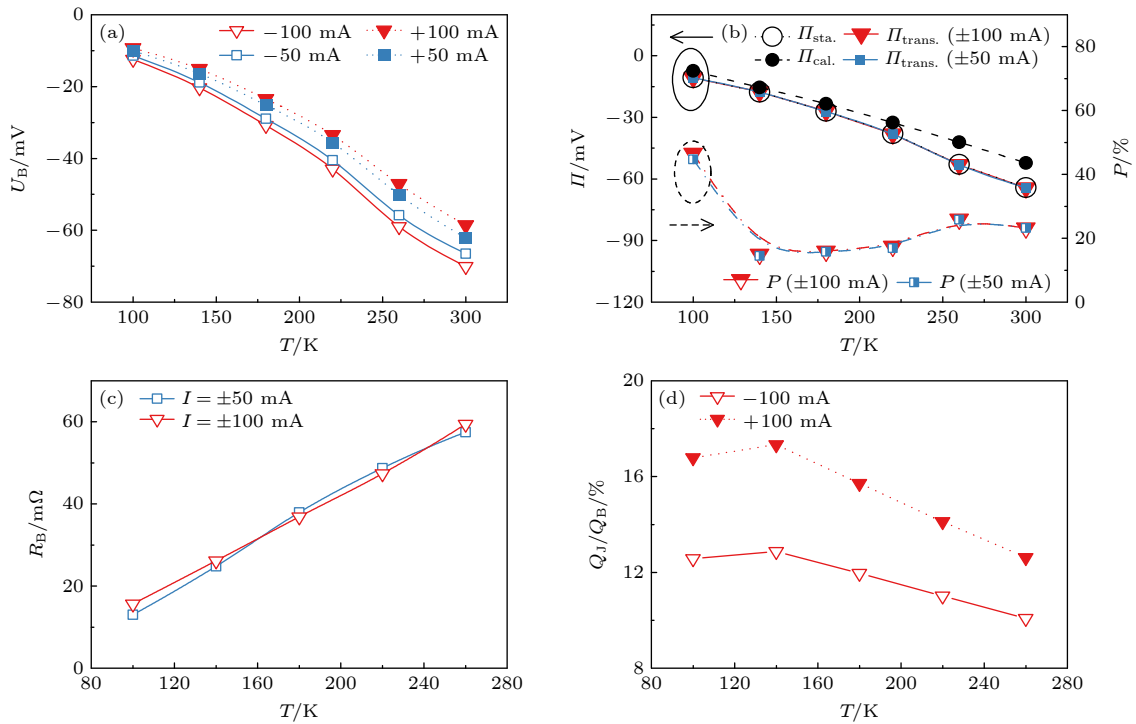


图 8 通入  $\pm 100$  mA 和  $\pm 50$  mA 电流时, 采用瞬态法 (a) 拟合的最优界面热源参数  $U_B$ ; (b) 测量的 Peltier 系数  $\Pi$  与相对误差  $P$ , 对比了稳态法  $\pm 100$  mA 测量的 Peltier 系数  $\Pi$  和 Peltier 系数线性理论值; (c) 界面电阻  $R_B$  与温度  $T$  的关系曲线; (d) 通入  $\pm 100$  mA 电流时, B 端面 Joule 热与发热量的比值  $Q_J/Q_B$  与温度  $T$  的关系曲线

Fig. 8. (a) Optimal interfacial heat source coefficient  $U_B$  fitted by the transient method when  $\pm 100$  mA and  $\pm 50$  mA currents are applied; (b) the measured Peltier coefficients  $\Pi$  and their errors  $P$ . The measured Peltier coefficients  $\Pi$ , and the linear theoretical values of Peltier coefficients for the steady-state method  $\pm 100$  mA are also compared; (c) the relationship between the interface resistance  $R_B$  and the temperature  $T$ ; (d) plot of the ratio of Joule heat to heat generation  $Q_J/Q_B$  at B-end versus temperature when  $\pm 100$  mA current is applied.

测量值的绝对值偏大. 最后, 非线性 Peltier 效应的存在也意味着 Kelvin 关系并不总是成立的<sup>[18]</sup>. 未来, 我们将继续改进实验设计, 进一步提高 Seebeck 系数、温度梯度和热导率的测量精度.

本实验在室温下测量得到碲化铋的瞬态法 Peltier 系数  $|\Pi|$  为 64.34 mV, 也与文献报道的测量结果相近<sup>[27,29]</sup>. Koyano 和 Akashi<sup>[27]</sup> 在采用直流电

压结合交流电压的方法间接地测试了探针与样品接触点的局部 Peltier 系数, 在室温下得到 Peltier 系数为 31 mV; Garrido 和 Casanovas<sup>[29]</sup> 通过测量换热系数的方法测量得到碲化铋热电模组在室温下的 Peltier 系数为 126 mV. 热电模组使用性能相当的 P 型和 N 型热电臂, 按照交替排列的方式进行组装, 其 Peltier 系数是 P 型和 N 型热电材料的

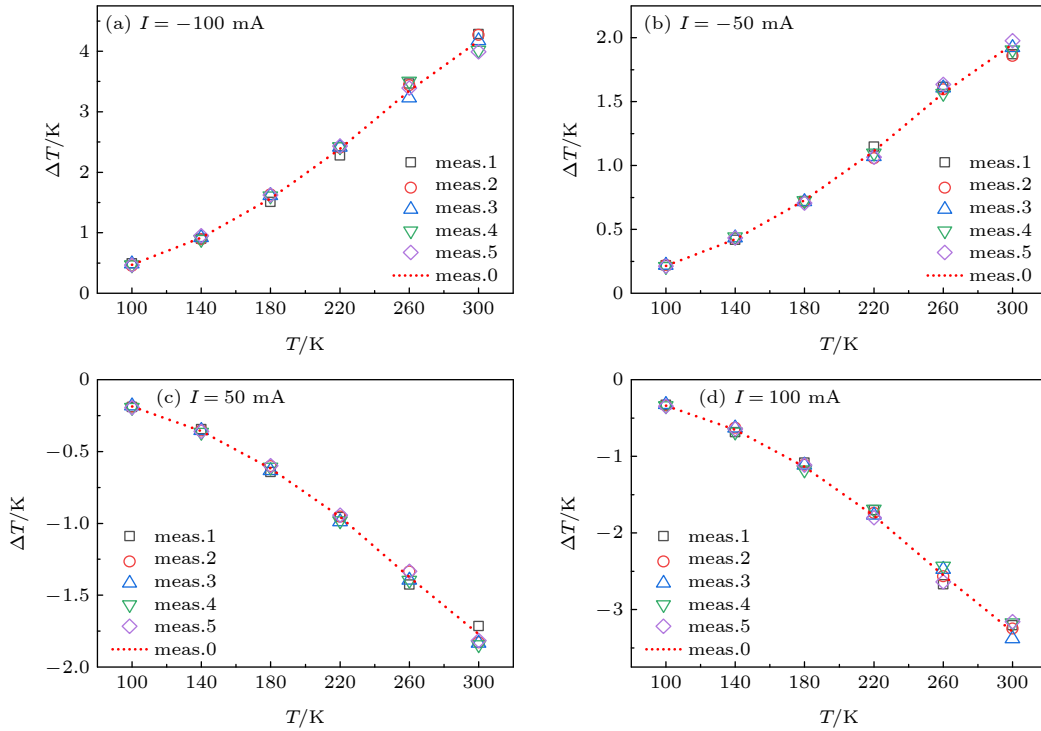


图 9 五次重复测量的稳态温差和原始测量结果, 其中 meas.0 是原始测量结果

Fig. 9. Five times repeated measurements of the steady state temperature difference and the original measurements, which meas.0 is the original measurements.

表 5 稳态法 Peltier 系数的重复测量

Table 5. Repeated measurements of the Peltier coefficients measured by the steady-state method.

| 组别              | 稳态法 Peltier 系数 $\Pi_{\text{std.}}/\text{mV}$ |        |        |        |        |        |
|-----------------|--|--------|--------|--------|--------|--------|
|                 | 100 K  | 140 K  | 180 K  | 220 K  | 260 K  | 300 K  |
| meas.0 (50 mA)  | -11.38                                       | -19.10 | -28.15 | -39.85 | -52.69 | -65.29 |
| meas.0 (100 mA) | -11.23                                       | -19.02 | -28.10 | -39.66 | -52.63 | -65.22 |
| meas.1 (50 mA)  | -11.06                                       | -17.49 | -27.89 | -39.21 | -55.62 | -62.88 |
| meas.1 (100 mA) | -11.15                                       | -18.18 | -26.51 | -37.07 | -56.12 | -65.64 |
| meas.2 (50 mA)  | -11.09                                       | -17.96 | -26.98 | -37.49 | -53.61 | -64.66 |
| meas.2 (100 mA) | -10.69                                       | -17.44 | -28.07 | -38.63 | -54.89 | -65.96 |
| meas.3 (50 mA)  | -10.88                                       | -18.11 | -27.60 | -38.35 | -54.90 | -65.92 |
| meas.3 (100 mA) | -10.93                                       | -17.83 | -27.88 | -38.96 | -52.15 | -66.28 |
| meas.4 (50 mA)  | -10.93                                       | -18.55 | -27.27 | -38.75 | -54.13 | -65.75 |
| meas.4 (100 mA) | -10.99                                       | -18.07 | -28.45 | -38.31 | -54.30 | -63.10 |
| meas.5 (50 mA)  | -11.00                                       | -18.17 | -26.65 | -37.45 | -54.26 | -66.52 |
| meas.5 (100 mA) | -11.00                                       | -18.28 | -27.99 | -39.46 | -55.16 | -62.71 |
| 平均值/mV          | -10.96                                       | -18.00 | -27.53 | -38.42 | -54.41 | -65.01 |
| 标准差/mV          | 0.12   | 0.31   | 0.59   | 0.73   | 1.04   | 1.36   |
| 平均相对误差/%        | 1.23   | 2.20   | 2.00   | 1.95   | 1.80   | 1.69   |

Peltier 绝对值之和. 因此即单个 N 型热电臂的 Peltier 系数约为 63 mV, 与本研究在 300 K 下的测量结果接近.

和其他测量方法不同, 我们还可以得到界面电阻  $R_B$ , 是这种测量方法的独特优势. 如图 9(c) 所

示, 当测试电流为  $\pm 100$  mA 时, 随温度的升高, 界面电阻从 15.6 m $\Omega$  (100 K) 线性增大到 59.5 m $\Omega$  (260 K). 当测试电流为  $\pm 50$  mA 时所得到的界面电阻  $R_B$  与  $\pm 100$  mA 测量的界面电阻相差不大, 表明温度较低时电流对界面电阻的影响不大.

我们知道,端面的放热量或者制冷量  $Q_B = P R_B + III$ ,即包含界面电阻 Joule 热和 Peltier 热.图 9(d)给出了采用  $\pm 100$  mA 测量时  $Q_J/Q_B$  比值随温度的变化关系.很明显,当通入正向电流时,由于 Peltier 热和 Joule 热异号,  $Q_B$  较小,而通入反向电流时,由于 Peltier 热和 Joule 热同号,  $Q_B$  较大,因此  $Q_J/Q_B(+100\text{ mA})$  要小于  $Q_J/Q_B(-100\text{ mA})$ .在 260 K 时,  $Q_J/Q_B(+100\text{ mA}) = 12.6\%$ ,而  $Q_J/Q_B(-100\text{ mA}) = 10.1\%$ .随着温度降低,由于 Peltier 系数的下降速度大于由于界面电阻导致的 Joule 热的下降速度,总体的  $Q_J/Q_B$  增加.比如在 100 K 时,  $Q_J/Q_B(+100\text{ mA}) = 16.8\%$ ,而  $Q_J/Q_B(-100\text{ mA}) = 12.6\%$ ,这说明随着温度的降低,接触电阻的 Joule 热  $Q_J$  对 B 端发热量  $Q_B$  的影响显著增加.

## 4 总 结

本文提出了基于悬臂梁结构的测量 Peltier 系数的稳态法和瞬态法.通过实时测量样品在通电过程中样品上相邻两点的温差,可以得到通入电流前后的稳态温差以及通电过程中的瞬态温差随时间的变化关系,并利用正负电流法通过稳态法建立的理论公式以及利用有限元模拟瞬态温差随时间的变化曲线分别得到 Peltier 系数.稳态法和瞬态法得到的 Peltier 系数基本一致,表明这两种方法是可靠的.另外实验测量表明电流大小对于 Peltier 系数测量值的影响很小.在 100—300 K 的温度范围内,稳态法和瞬态法测得的 Peltier 系数的绝对值均大于 Kelvin 第二关系式计算得到的理论值的绝对值.在 140—300 K 时,测量值比理论值大约 20%;在 100 K 时则比理论值大约 46%.值得指出的是,利用瞬态法还可以得到自由端的界面电阻,研究表明  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Cu}$  的界面电阻随着温度升高而线性增大.随着温度越低,界面电阻对制冷和泵热的影响越大,其中界面电阻的 Joule 热对制冷的影响大于对泵热的影响.

## 参考文献

[1] Mao J, Liu Z H, Zhou J W, Zhu H T, Zhang Q, Chen G, Ren Z F 2018 *Adv. Phys.* **67** 69  
 [2] Ambrosi R M, Kramer D P, Watkinson E J, Mesalam R, Barco A 2021 *Nucl. Technol.* **207** 773  
 [3] Siddique A R M, Mahmud S, Heyst B V 2017 *Renewable Sustainable Energy Rev.* **73** 730  
 [4] Meng F, Chen L, Xie Z, Ge Y 2017 *Therm. Sci. Eng. Prog.* **4** 106

[5] Cao Q, Luan W, Wang T 2018 *Appl. Therm. Eng.* **130** 1472  
 [6] Hao M R, Yang Y, Zhang S, Shen W Z, Schneider H, Liu H C 2014 *Laser Photonics Rev.* **8** 297  
 [7] Jaziri N, Boughamoura A, Muller J, Mezghani B, Tounsi F, Ismail M 2020 *Energy Rep.* **6** 264  
 [8] Saber H H, AlShehri S A, Maref W 2019 *Energy Convers. Manage.* **191** 174  
 [9] Choi H S, Yun S, Whang K I 2007 *Appl. Therm. Eng.* **27** 2841  
 [10] Thomson W 1857 *Earth Environ. Sci. Trans. R. Soc. Edinburgh* **21** 123  
 [11] Callen H B 1948 *Phys. Rev.* **73** 1349  
 [12] Onsager L 1931 *Phys. Rev.* **38** 2265  
 [13] Ioffe A F 1957 *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch Limited) pp18–21  
 [14] Heikes R R, Ure R W 1961 *Thermoelectricity: Science and Engineering* (New York-London: Interscience Publishers)  
 [15] Harman T C, Honig J M 1967 *Thermoelectric and Thermomagnetic Effects and Applications* (New York: MCGRAW-HILL)  
 [16] Rowe D M 2018 *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Boca Raton, Florida: CRC Press)  
 [17] Lee S, von Allmen P 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 022107  
 [18] Yang Z, Zhu C, Ke Y J, He X, Luo F, Jianl W, Wang J F, Sun Z G 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 108402 (in Chinese) [杨振, 朱璨, 柯亚娇, 何雄, 罗丰, 王剑, 王嘉赋, 孙志刚 2021 物理学报 **70** 108402]  
 [19] Zebarjadi M, Esfarjani K, Shakouri A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122104  
 [20] Sanchez D, Lopez R 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 026804  
 [21] Kulik I O 1994 *J. Phys. Condens. Matter* **6** 9737  
 [22] Bogachek E N, Scherbakov A G, Landman U 1998 *Solid State Commun.* **108** 851  
 [23] Garrido J, Casanovas A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 123517  
 [24] Straube H, Wagner J M, Breitenstein O 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 052107  
 [25] Ma J, Sinha S 2012 *J. Appl. Phys.* **112** 073719  
 [26] Jin W L, Liu L Y, Yang T, Shen H G, Zhu J, Xu W, Li S Z, Li Q, Chi L F, Di C A, Zhu D D 2018 *Nat. Commun.* **9** 3586  
 [27] Koyano M, Akashi N 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 1037  
 [28] Caswell A E 1911 *Phys. Rev. (Series I)* **33** 379  
 [29] Garrido J, Casanovas A 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1990  
 [30] Weber L, Gmelin E 1991 *Appl. Phys. A* **53** 136  
 [31] Fukushima A, Kubota H, Yamamoto A, Suzuki Y, Yuasa S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08H706  
 [32] Breitenstein O, Warta W, Langenkamp M 2010 *Lock-in Thermography: Basics and Use for Evaluating Electronic Devices and Materials* (Vol. 10) (Berlin: Springer)  
 [33] Verma R, Behera U, Kasthurirengan S, Shivaprakash N, Udgate S, Gangradey R 2017 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **171** 012098  
 [34] Thomson W 1857 *Proc. R. Soc. Edinb. Sect. A* **3** 91  
 [35] Bhatt R, Bohra A K, Bhattacharya S, Basu R, Ahmad S, Singh A, Muthe K P, Gadkari S C 2017 *AIP Conf Proc.* **1832** 060021  
 [36] Borup K A, de Boor J, Wang H, Drymiotis F, Gascoin F, Shi X, Chen L D, Fedorov M I, Muller E, Iversena B B, Snyder G J 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 423  
 [37] Zhang C, de la Mata M, Li Z, et al. 2016 *Nano Energy* **30** 630  
 [38] Yang Z, He B, He X, Luo F, Wang J, Zhu C, Liu H, Sun Z 2022 *Energy Convers. Manage.* **267** 115871  
 [39] Arisaka T, Otsuka M, Hasegawa Y 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 046104

# Peltier coefficient measured by steady-state method and transient-state method\*

Chen Shu-Quan<sup>1)</sup> Wang Jian<sup>1)</sup> Yang Zhen<sup>1)</sup> Zhu Can<sup>1)</sup> Luo Feng<sup>1)</sup>  
Zhu Xin-Qiang<sup>1)</sup> Xu Feng<sup>1)</sup> Wang Jia-Fu<sup>2)†</sup> Zhang Yan<sup>3)</sup>  
Liu Hong-Xia<sup>3)</sup> Sun Zhi-Gang<sup>1)3)‡</sup>

1) (*State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

2) (*College of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

3) (*College of Material Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*)

( Received 24 November 2022; revised manuscript received 5 January 2023 )

## Abstract

In the study of the physical effects of thermoelectric conversion, the Kelvin relationship is a bridge between the Seebeck coefficient and the Peltier coefficient, which brings the cooling and power generation performance of thermoelectric material into a unified evaluation system and dramatically simplifies the measurement process. However, some theoretical studies have shown that the Kelvin relationship is not satisfied under nonlinear conditions. Meanwhile, the measurement results of some experiments do not conform with this relationship. There have been few studies on accurately measuring the Peltier coefficient that is the basis of validating the Kelvin relation and studying the nonlinear thermoelectric effect. Based on this, a kind of Peltier coefficient measuring device with a cantilever beam structure is proposed in this work. We measure the difference between steady-state temperature and transient-state temperature on the sample surface and obtain the Peltier coefficients by the steady-state method and the transient-state method, respectively. By this measurement, we can obtain not only the Peltier coefficient of the material at low temperatures but also the interface resistance of the material. The Peltier coefficients measured by the steady-state method and the transient-state method are consistent with each other at various temperatures. Both of the variation trends with temperature are consistent with the temperature-dependent theoretical values calculated from the Kelvin relation. Our measured values are about 20% larger than the theoretical values.

**Keywords:** Peltier effect, low-temperature measurement, interfacial resistance, Kelvin relation

**PACS:** 84.60.Rb, 06.60.Mr, 44.10.+i, 73.50.Fq

**DOI:** 10.7498/aps.72.20222255

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174297, 12204342) and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFE0111500).

† Corresponding author. E-mail: [jasper@whut.edu.cn](mailto:jasper@whut.edu.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [sun\\_zg@whut.edu.cn](mailto:sun_zg@whut.edu.cn)



## Peltier系数的稳态法和瞬态法测量

陈树权 王剑 杨振 朱璨 罗丰 祝鑫强 徐峰 王嘉赋 张艳 刘虹霞 孙志刚

## Peltier coefficient measured by steady-state method and transient-state method

Chen Shu-Quan Wang Jian Yang Zhen Zhu Can Luo Feng Zhu Xin-Qiang Xu Feng Wang Jia-Fu Zhang Yan Liu Hong-Xia Sun Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 068401 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222255

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222255>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

Peltier效应: 从线性到非线性

Peltier effect: From linear to nonlinear

物理学报. 2021, 70(10): 108402 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201826>

基于光谱法的发光二极管稳态热阻测量方法

Steady-state thermal resistance measurement of light-emitting diodes based on spectroscopic method

物理学报. 2021, 70(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201093>

一种苯乙烯基喹啉衍生物的稳态和瞬态光电性质

Steady-state and transient optoelectronic characteristics of styrene-and quinoline-based derivative

物理学报. 2022, 71(1): 018501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211171>

“相位驻波”法测量液体的表面张力系数

Measuring surface tension coefficient of liquid by “phase standing wave” method

物理学报. 2022, 71(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220569>

基于拓展分离变量法的层合材料瞬态传热分析

Transient heat transfer analysis of laminated materials based on extended separation of variables

物理学报. 2018, 67(21): 214401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180743>

一种铅铋合金薄膜低温相的结构及超导物性表征

Characterization of structure and superconducting properties of low-temperature phase of Pb-Bi alloy films

物理学报. 2021, 70(17): 170703 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210482>