

## Peltier效应: 从线性到非线性

杨振 朱璨 柯亚娇 何雄 罗丰 王剑 王嘉赋 孙志刚

## Peltier effect: From linear to nonlinear

Yang Zhen Zhu Can Ke Ya-Jiao He Xiong Luo Feng Wang Jian Wang Jia-Fu Sun Zhi-Gang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 108402 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201826

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201826>

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

基于光纤中超短脉冲非线性传输机理与特定光谱选择技术的多波长飞秒激光的产生

Generation of multi-wavelength femtosecond laser pulse based on nonlinear propagation of high peak power ultrashort laser pulse in single-mode fiber and spectral selectivity technology

物理学报. 2018, 67(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181026>

抗磁悬浮振动能量采集器动力学响应的仿真分析

Simulation analysis of dynamic response of the energy harvester based on diamagnetic levitation

物理学报. 2018, 67(1): 018501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171551>

基于石墨烯光力系统的非线性光学效应及非线性光学质量传感

Nonlinear optical effect and nonlinear optical mass sensor based on graphene optomechanical system

物理学报. 2020, 69(13): 134203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191745>

GaN基薄膜半导体材料不同非线性效应的竞争关系

Competition between different nonlinear optical effects of GaN-based thin-film semiconductors

物理学报. 2018, 67(23): 236101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181347>

弱Soret效应混合流体对流系统的分岔与非线性演化

Bifurcation and nonlinear evolution of convection in binary fluid mixtures with weak Soret effect

物理学报. 2020, 69(7): 074701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191836>

优化递归变分模态分解及其在非线性和信号处理中的应用

Application of the proposed optimized recursive variational mode decomposition in nonlinear decomposition

物理学报. 2019, 68(23): 238401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191005>

# Peltier 效应: 从线性到非线性\*

杨振<sup>1)</sup> 朱璨<sup>1)</sup> 柯亚娇<sup>2)</sup> 何雄<sup>1)3)</sup> 罗丰<sup>1)</sup>  
王剑<sup>1)</sup> 王嘉赋<sup>2)</sup> 孙志刚<sup>1)†</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) (华中科技大学国家脉冲强磁场科学中心(筹), 武汉 430074)

(2020年11月2日收到; 2020年12月10日收到修改稿)

热电制冷技术是一种环保型的制冷技术, 具有广阔的应用前景. 其中 Peltier 效应在热电制冷过程中具有核心作用, 但是由于 Peltier 系数很难测量, 在实际应用过程中通常是首先得到 Seebeck 系数, 然后利用 Kelvin 第二关系式间接得到 Peltier 系数. 需要注意的是, Kelvin 第二关系式是在线性条件下 (Ohm 定律、Fourier 定律等) 得到的, 而在实际过程中非线性的电流-电压关系 (肖特基结、pn 结等) 和热输运关系却是大量存在的. 在纳米尺度, 量子效应将起到主导作用, 此时 Peltier 效应应该考虑非线性的影响, Kelvin 第二关系式的适用性也应该重新考虑. 本文综述了采用不同方法对 Peltier 系数和 Kelvin 第二关系式的理论推导, 讨论了推导过程中利用的假设条件; 概述了 Peltier 系数实验测定的几种方法, 讨论了各种附加效应对 Peltier 系数测定的影响; 并介绍了非线性 Peltier 效应的理论工作. 最后本文讨论了在非线条件下 Peltier 效应的研究策略和可行方向.

**关键词:** 非线性, Peltier 效应, Kelvin 第二关系式, 热电制冷**PACS:** 84.60.Rb, 73.63.-b, 73.50.Fq, 44.10.+i**DOI:** 10.7498/aps.70.20201826

## 1 引言

Seebeck 效应、Peltier 效应和 Thomson 效应是 3 种基本的热电效应. 众所周知, Seebeck 效应是一种温差生电效应, Peltier 效应是一种界面处的电致吸热或放热效应, 而 Thomson 效应是电流通过存在温度梯度的导体时发生的吸热或放热效应 (如图 1 所示). 其中 Peltier 效应由法国科学家 Jean Charles Athanase Peltier 于 1834 年发现<sup>[1]</sup>. 研究者通常认为 Peltier 效应是线性可逆的, 即单位时间内界面处吸收 (或放出) 的 Peltier 热量  $dQ_p/dt$  与施加的电流  $I$  呈线性关系 ( $dQ_p/dt = \Pi_{ab}I$ ,

$\Pi_{ab}$  为 Peltier 系数), Peltier 系数与电流大小无关. 基于 Peltier 效应的热电制冷技术是一种环保型制冷技术, 具有结构简单、无污染无噪音、无机械传动部件、可靠性高等优点<sup>[2-6]</sup>. 热电单元通过电串联、热并联的方式组成热电器件, 能够满足不同制冷功率的需求. 目前, 热电制冷技术在实际生活应用的不同领域中有逐渐替代传统空压制冷技术的趋势, 尤其是在热管理方面, 有望成为电子器件的下一代高效散热装置<sup>[7-9]</sup>.

虽然基于 Peltier 效应的器件已经在激光二极管冷却、汽车座椅冷却器/加热器等方面有了商业应用<sup>[3,5]</sup>, 但是对 Peltier 效应本身的研究极少, 这主要可能有两个原因. 一是因为 Peltier 系数很难

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFE0111500) 和国家自然科学基金 (批准号: 11574243, 11834012) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sun\_zg@whut.edu.cn

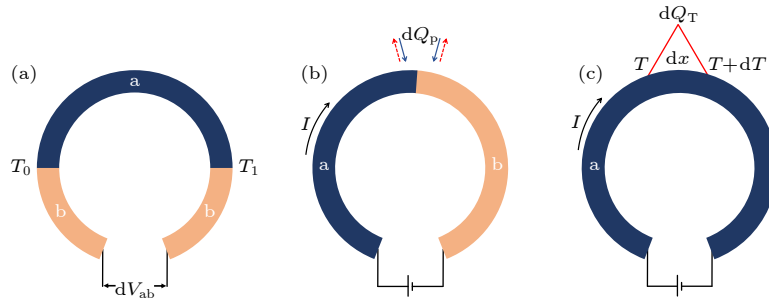


图 1 (a) Seebeck 效应示意图; (b) Peltier 效应示意图; (c) Thomson 效应示意图  
Fig. 1. Schematic diagram of (a) Seebeck effect; (b) Peltier effect; (c) Thomson effect.

表 1 物理符号命名

Table 1. Physical symbol nomenclature.

$Q$	热量(J)	$\bar{l}$	电子平均自由程(m)
$Q_P$	Peltier热(J)	$G$	吉布斯自由能(J)
$Q_T$	Thomson热(J)	$H$	焓(J)
$I$	电流(A)	$S$	熵(J/K)
$U$	电压(V)	$\Delta q$	形成静电电压的电荷差值
$i$	电流密度(A/m <sup>2</sup> )	$a$	电子热容系数(J/K)
$E$	电场强度(V/m)	$N$	电子总数
$T$	绝对温度(K)	$A$	热电臂的横截面积(m <sup>2</sup> )
$J_i$	通量, 代指热通量或电通量等	$K$	热导系数(W/K)
$X_j$	引起迁移的广义力或动力	$R$	电热导率(S/m)
$L_{ij}$	唯象系数	$P_J$	Joule热功率密度(W/m <sup>3</sup> )
$J$	粒子流密度	$P_P$	Peltier热功率密度(W/m <sup>3</sup> )
$q$	热流密度(W/m <sup>2</sup> )	$m$	电子有效质量(kg)
$S$	熵流密度(W/(K·m <sup>2</sup> ))		<b>希腊字母</b>
$w$	能量流密度(W/m <sup>2</sup> )	$\Pi$	Peltier系数(V)
$W$	能量通量(W)	$\alpha$	Seebeck系数(V/K)
$I_s$	熵流(W/K)	$\sigma_T$	Thomson系数(V/K)
$E$	电子能量(eV)	$\varphi$	接触电势(V)
$E_F$	费米能级(eV)	$\tilde{\mu}$	电化学势, 参照文献[19, 20], 代表材料费米能级到真空能级的能量差(eV)
$E_c$	导带底(eV)	$\mu$	化学势, 参照文献[19, 20], 代表费米能级到导带底的能量差(eV)
$E_v$	价带顶(eV)	$\varepsilon$	电子动能(eV)
$\Delta E_{tn}$	在半导体中相对于导带底, 运输电子的平均能量(eV)	$\gamma$	金属之间电子转移数目相关的系数
$\Delta E_{tm}$	在金属中相对于费米能级, 运输电子的平均能量(eV)	$\Theta_V$	特征温度(K)
$n$	载流子浓度	$\kappa$	热导率(W/(m·K))
$r$	散射因子	$\Gamma$	热转移系数(W/K)
$D$	扩散系数(m <sup>2</sup> /s)	$\sigma$	电导率(S/m)
$u$	迁移率(m <sup>2</sup> /(V·s))	$\tau$	弛豫时间(s)
$k$	玻尔兹曼常数	$\tau_i$	非弹性弛豫时间(s)
$h$	普朗克常数	$\tau(E)$	描述分布函数如何弛豫的特征时间(s)
$\hbar$	约化普朗克常数		

通过实验直接精确测量 [10–16]. 要直接测量 Peltier 系数, 必须测量得到 Peltier 热  $Q_{ab}$  和电流  $I$ . 但是

Peltier 热  $Q_{ab}$  测量时常伴随着 Joule 热、Fourier 热、Thomson 热等多种热效应的干扰, 因此 Peltier

系数的直接精准测量极其困难. 第二个主要原因就是 Kelvin 第二关系式 ( $\Pi = \alpha T$ ), 其中  $\alpha$  为 Seebeck 系数,  $T$  为绝对温度. 该关系式将 Seebeck 效应和 Peltier 效应直接联系起来, 使得这两种热电效应可以作为一个整体来研究 [17]. 而不再直接测量 Peltier 系数, 转而通过测量较易获得的 Seebeck 系数, 然后通过 Kelvin 第二关系式间接获得 Peltier 系数 [13]. 但是, Kelvin 第二关系式是基于线性条件 (即: Ohm 定律、Fourier 定律等) 得到的 [18–20], 这意味着基于 Kelvin 关系式的热电理论本质上是一个线性理论. 而在热电单元器件中存在着大量的各种非线性条件, 比如存在于肖特基结和 pn 结中的非线性电流-电压关系、非线性热输运关系等, 此时 Kelvin 关系式是否依然成立, 非线性热电效应能否给热电理论和材料研究带来进一步的突破, 值得进行深入思考和研究.

从简单到复杂, 从线性到非线性是科学研究的发展规律. 如图 2 所示, 从线性 Ohm 定律到半导体异质结中的非线性电输运关系, 从顺磁到铁磁, 从介电到铁电, 从线性光学到非线性光学, 这些自然界中的非线性现象为晶体管、存储器、光通信等众多现代科技的发展奠定了基础. 由此可见, 非线性

现象不仅是一种基本的自然现象, 而且对于推进人类科技文明的发展也至关重要. 而 Peltier 效应作为一种界面处的电热效应, 如果仅仅将其视为一种线性可逆的效应显然是不合理的, 还应充分考虑其非线性属性. 但是由于 Peltier 系数的测量非常困难, 导致对 Peltier 效应的研究很少, 所以还不清楚在不同材料体系中 Peltier 效应偏离线性的程度. 并且目前关于 Peltier 效应的研究基本都局限在线性条件 (Ohm 定律、Fourier 定律等) 内, 选择的材料都具有较大的载流子浓度, 这意味着材料具有强的线性输运性质 [21], 因此导致目前 Peltier 效应的非线性表现不明显, 而在非线性条件以及强非线性材料的基础上是否可能出现较为显著的非线性 Peltier 效应? 这是需要回答的科学问题, 这也将填补甚至突破当前的基础热电科学, 而基础科学的突破往往能够带来意想不到的收获. 随着热电单元和器件的小型化, 必然伴随着微纳尺度热输运与电输运的研究, 此时量子效应将起主导作用 [22–24], 若 Peltier 热不再与电流成线性关系, 此时 Peltier 系数将会受电流密度和温度梯度的影响, 因此在 Peltier 系数的推导中必须考虑输运过程中高阶项的影响, 而这方面的研究目前仍处于起步阶段.

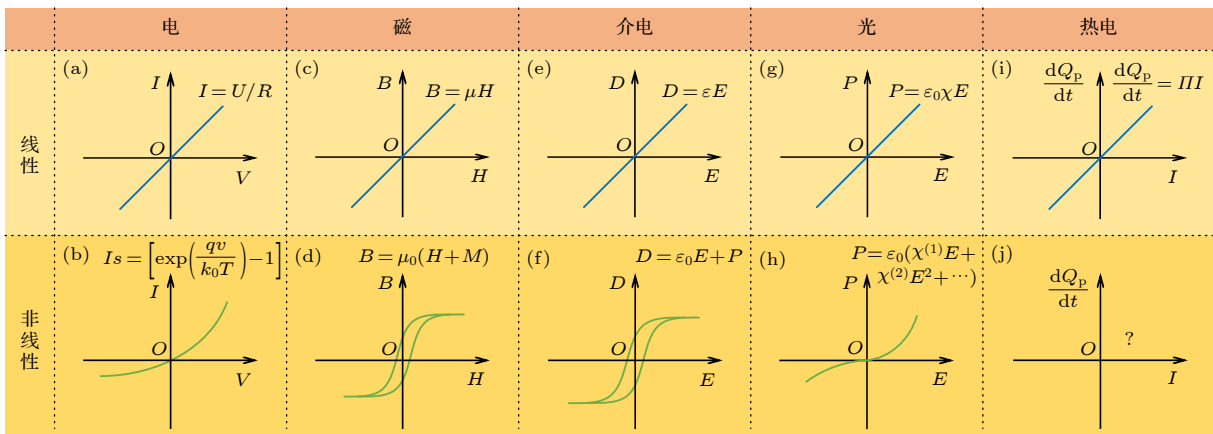


图 2 线性与非线性现象的示意图 (a) 线性的 Ohm 定律; (b) 非线性的肖克莱方程式; (c) 顺磁材料中磁感应强度与磁场强度的线性关系; (d) 铁磁材料中磁感应强度与磁场强度的非线性关系; (e) 顺电材料中电位移与电场强度的线性关系; (f) 铁电材料中电位移与电场强度的非线性关系; (g) 线性光学中极化强度与光场场强的线性关系; (h) 非线性光学中极化强度与光场场强的非线性关系; (i) 线性的 Peltier 效应; (j) 非线性 Peltier 效应

Fig. 2. Schematic diagram of linear and nonlinear phenomena: (a) Linear Ohm's law; (b) nonlinear Shockley equation; (c) linear relationship between magnetic induction intensity and magnetic field intensity in paramagnetic materials; (d) nonlinear relationship between magnetic induction intensity and magnetic field intensity in ferromagnetic materials; (e) linear relationship between electric displacement and electric field intensity in paraelectric materials; (f) nonlinear relationship between electric displacement and electric field intensity in ferroelectric materials; (g) linear relationship between polarization intensity and optical field strength in linear optics; (h) nonlinear relationship between polarization intensity and optical field strength in nonlinear optics; (i) linear Peltier effect; (j) nonlinear Peltier effect.

根据上述提出的问题, 本文第二部分综述了通过不同方法对 Peltier 系数和 Kelvin 第二关系式的理论推导, 讨论了推导过程中利用的假设条件; 第三部分总结了 Peltier 系数的实验测定以及影响因素, 概述了 Peltier 系数实验测定的几种方法, 讨论了各种附加效应对 Peltier 系数测定的影响; 第四部分介绍了非线性 Peltier 效应的理论工作; 第五部分讨论了非线性条件下 Peltier 效应的研究策略和可行的方向.

## 2 Peltier 系数和 Kelvin 第二关系式的理论推导

Seebeck 系数、Peltier 系数和 Thomson 系数是 3 个基本的热电系数. 如图 1 所示, 在由两种不同的导体组成的开路中, 两个接头的温差为  $dT$ , 由温差产生的电动势为  $dU_{ab}$ , 则有:

$$dU_{ab} = \alpha_{ab}dT, \quad (1)$$

其中  $\alpha_{ab}$  为 Seebeck 系数, 其与温度密切相关.

当有电流  $I$  流过两种导体的界面时, 单位时间内产生或吸收的热量为  $dQ_P/dt$ , 则有:

$$\frac{dQ_P}{dt} = \Pi_{ab}I, \quad (2)$$

其中  $\Pi_{ab}$  为 Peltier 系数, 是温度的函数, 电流方向的变化会导致界面处放热向吸热的改变.

在长度为  $dx$  的一段导体中, 温度梯度为  $\frac{dT}{dx}$ , 有电流  $I$  流过, 单位时间内产生或吸收的热为  $dQ_T/dt$ , 则有:

$$\frac{dQ_T}{dt} = \sigma_T I \frac{dT}{dx} dx, \quad (3)$$

其中  $\sigma_T$  为 Thomson 系数, 其值与导体性质和温度有关.

1857 年 Thomson<sup>[17]</sup> 应用经典热力学首次将这三个系数联系起来, 推导得到:

$$\frac{d\Pi}{T} = \alpha + \sigma_T, \quad (4)$$

$$\alpha_{ab} = \Pi_{ab}/T, \quad (5)$$

式 (4) 和式 (5) 分别为 Kelvin 第一和第二关系式. 关于 Kelvin 关系式, 科学家从不同理论出发多次给与了证明. 1948 年 Callen<sup>[18]</sup> 通过不可逆热力学理论对热电过程进行了分析, 并应用 Onsager 倒易关系再次证明了 Kelvin 第二关系式. 之后随着半导体物理学的发展, 1957 年 Ioffe<sup>[19]</sup> 和 1962 年 Heikes

等<sup>[20]</sup> 利用能带理论对 Seebeck 系数和 Peltier 系数进行了理论推导, 进一步证明了 Kelvin 第二关系式. 近年来, Drebuschak<sup>[25,26]</sup> 通过构建吉布斯函数的方法对 Seebeck 系数和 Peltier 系数进行了推导, 但是他推导的结果并不满足 Kelvin 第二关系式. 这些科学家虽然应用不同方法对 Kelvin 第二关系式进行了推导, 但是这些推导都是基于线性条件 (Ohm 定律、Fourier 定律等) 下进行的, 并且也将 Peltier 效应看作是线性可逆的. 而当电流-电压关系或者热输运性质等不再满足线性关系时, Kelvin 第二关系式是否依然成立? 此时 Peltier 效应还会是线性可逆的吗? 为此, 将 Peltier 系数和 Kelvin 第二关系式的理论推导工作总结如下.

### 2.1 经典热力学推导

在经典热力学推导中, Thomson 将三种基本的热电现象 (Seebeck 效应、Peltier 效应和 Thomson 效应) 都看作是可逆的, 它们的符号随着温差  $dT$  的符号变化和电流  $I$  的方向变化而变化<sup>[17]</sup>. 同时 Thomson 假设热电现象和热传导过程以及产生的 Joule 热基本没有关系<sup>[17]</sup>, 即假设材料的热导率和电阻都无穷小, 这样就可以忽略掉这些不可逆现象, 则 3 种热电现象可以被认为是孤立的.

在热电偶中, 设热端和冷端两个接头处温度分别为  $T_1$  和  $T_0$ , 单位时间内热接头吸收的热为  $\Pi_{ab}(T_1)I$ , 冷接头放出的热为  $\Pi_{ab}(T_0)I$ ; 同时, 在导体 a 中吸收的 Thomson 热为  $I \int_{T_0}^{T_1} \sigma_{aT} dT$ , 在导体 b 中放出的 Thomson 热为  $I \int_{T_0}^{T_1} \sigma_{bT} dT$ , 系统对外界做功为  $IU_{ab}$ . 根据能量守恒定律, 在稳态情况下, 系统吸收的热量全部转化为对外界做的功, 即单位时间内回路中产生能量的代数和应该为零, 则有:

$$-IU_{ab} + \Pi_{ab}(T_1)I - \Pi_{ab}(T_0)I + I \int_{T_0}^{T_1} (\sigma_{aT} - \sigma_{bT}) dT = 0. \quad (6)$$

根据热力学第二定律, 整个可逆过程熵的总变化应该为零, 因此有:

$$\frac{\Pi_{ab}(T_1)}{T_1} I - \frac{\Pi_{ab}(T_0)}{T_0} I + I \int_{T_0}^{T_1} \frac{\sigma_{aT} - \sigma_{bT}}{T} dT = 0, \quad (7)$$

联立式 (6) 和式 (7), 并对  $T$  求微分可得 Kelvin 第二关系式  $\alpha_{ab} = \Pi_{ab}/T$ .

在假设热电过程为可逆循环的情况下,  $\alpha_{ab}$ ,  $\Pi_{ab}$  和  $\sigma_T$  之间的关系由经典热力学定律推导出来. 然而, 热传导和 Joule 热这种不可逆现象也会不可避免的发生, 因此, Thomson 的热力学分析并不是特别严格. 当时不可逆热力学理论还未发展, 对热电过程的认识仅限于理想的可逆状态.

## 2.2 不可逆热力学推导

在 20 世纪上半叶, 随着不可逆热力学理论的发展, 尤其是 Onsager 倒易关系的出现<sup>[27]</sup>, 使得在分析热电过程中考虑不可逆效应 (Joule 热、Fourier 热) 成为可能. 1948 年 Callen 应用不可逆热力学理论对热电过程进行了分析<sup>[18]</sup>. 假设控制不可逆过程的宏观规律 (如 Ohm 定律, Fick 扩散定律等) 可以用线性形式表示:

$$\mathbf{J}_i = \sum_{j=1}^N L_{ij} \mathbf{X}_j, \quad (8)$$

其中  $\mathbf{J}_i$  为通量,  $\mathbf{X}_j$  为引起迁移的广义力或动力,  $L_{ij}$  为唯象系数.

并且在系统中同时发生的两个或多个不可逆过程的相互干扰中, Onsager 倒易关系会表现出一定的对称性, 即  $L_{ij} = L_{ji}$ <sup>[27]</sup>. 应用局域平衡理论, 可以得到控制热电过程的关系式:

$$-\mathbf{J} = L_{11} \frac{1}{T} \nabla \tilde{\mu} + L_{12} \nabla \frac{1}{T}, \quad (9)$$

$$\mathbf{q} = L_{21} \frac{1}{T} \nabla \tilde{\mu} + L_{22} \nabla \frac{1}{T}, \quad (10)$$

其中,  $\mathbf{J}$  为粒子流密度,  $\mathbf{q}$  为热流密度,  $\tilde{\mu}$  为电势.

在无外加磁场的情况下, 应用 Onsager 倒易关系, 因此有  $L_{12} = L_{21}$ . 令  $\mathbf{S}$  为熵流密度, 并且根据热力学公式有  $\mathbf{q} = T\mathbf{S}$ , 由式 (9) 和式 (10) 可以得到关于熵流密度的关系式:

$$\mathbf{S} = -\frac{L_{12}}{TL_{11}} \mathbf{J} + \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{TL_{11}} \nabla \frac{1}{T}. \quad (11)$$

根据式 (11) 可知, 在给定温度分布的导体中, 电流中每个粒子携带的熵为  $-L_{12}/TL_{11}$ , 这里引入一个特殊的符号  $S_J$ , 令:

$$S_J = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}. \quad (12)$$

通过熵流密度的关系式可以推导得到 Peltier 系数和 Seebeck 系数.

### 2.2.1 Seebeck 系数的推导

如图 3 所示, 当电路处于断路时, 电压表处温度为  $T'$ , 对于任一导体, 由式 (8) 和式 (11) 可得:

$$\nabla \tilde{\mu} = -S_J \nabla T. \quad (13)$$

因此有

$$\tilde{\mu}'_r - \tilde{\mu}'_l = \int_{T_0}^{T_1} (S_J^b - S_J^a) dT, \quad (14)$$

所以 Seebeck 系数为

$$\alpha_{ab} = \frac{\partial V}{\partial T_1} = \frac{1}{e} [S_J^b(T_1) - S_J^a(T_1)]. \quad (15)$$

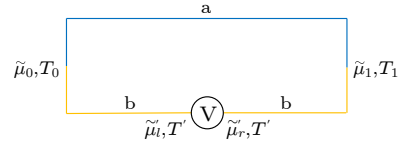


图 3 由两种材料 (a, b) 以及电压表组成的电路<sup>[18]</sup>,  $T_1$  表示高温,  $T_0$  表示低温,  $T'$  表示环境温度,  $\tilde{\mu}_x$  ( $x$  为 0, 1,  $l$ ,  $r$ ) 表示不同位置的电势

Fig. 3. A circuit composed of two materials (a, b) and a voltmeter<sup>[18]</sup>,  $T_1$  represents high temperature,  $T_0$  represents low temperature,  $T'$  represents ambient temperature, and  $\tilde{\mu}_x$  ( $x$  is 0, 1,  $l$ ,  $r$ ) represents electrochemical potential at different positions.

### 2.2.2 Peltier 系数的推导

考虑由  $a$  和  $b$  两个导体构成的等温接头, 并且有电流  $(-e\mathbf{J})$  通过,  $e$  为电子电荷, 如图 4 所示. 经过这种接头, 能量流将会变得不连续, 则在接头处能量的差异称为“Peltier 热”. 这里有能量流密度  $\mathbf{w} = \mathbf{q} + \tilde{\mu}\mathbf{J}$ , 并且 Callen 认为  $\tilde{\mu}$  和  $\mathbf{J}$  经过接头仍然是连续的, 所以有:

$$\mathbf{w}_a - \mathbf{w}_b = \mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b. \quad (16)$$

因为接头两端温度相同, 因此由式 (11) 和式 (12) 可得:

$$\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b = T(\mathbf{S}^b - \mathbf{S}^a) = T(S_J^b - S_J^a) \cdot \mathbf{J}. \quad (17)$$

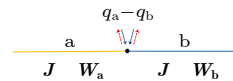


图 4 两种材料 (a, b) 组成的界面处 Peltier 效应示意图<sup>[18]</sup>,  $\mathbf{w}_{a(b)}$  表示材料 a(b) 中的能量流密度,  $\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b$  表示界面处吸收 (放出) 的 Peltier 热量

Fig. 4. Schematic diagram of the Peltier effect at the interface composed of two materials (a, b)<sup>[18]</sup>,  $\mathbf{w}_{a(b)}$  represents the energy flow density in material a(b), and  $\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b$  represents the Peltier heat absorbed (released) at the interface.

所以 Peltier 系数为

$$\Pi_{ab} = \frac{q_a - q_b}{-eJ} = \frac{T}{e}(S_J^b - S_J^a). \quad (18)$$

因此由式 (15) 和式 (18) 可得 Kelvin 第二关系式  $\alpha_{ab} = \Pi_{ab}/T$ .

Callen<sup>[18]</sup> 利用 Onsager 倒易关系证明了 Kelvin 第二关系式, 但是 Onsager 倒易关系只是适用于线性条件 (如 Ohm 定律、Fourier 定律等). 对于半导体异质结器件, 其界面电流与电压之间为非线性时, Onsager 倒易关系不再适用, 此时 Kelvin 第二关系式是否成立还需进一步讨论.

## 2.3 能带理论推导

### 2.3.1 Seebeck 系数的推导

随着半导体物理学的发展, 1957 年 Ioffe<sup>[19]</sup> 和 1962 年 Heikes 等<sup>[20]</sup> 利用能带理论对 Seebeck 系数和 Peltier 系数再次进行了理论推导. Ioffe 利用能带理论推导了非简并且单极扩散的 n 型半导体中的 Seebeck 系数, 他将发生在半导体内部和边界上的热电现象分别考虑<sup>[19]</sup>.

如图 5(a) 所示, 半导体两端与金属相接触, 一端为高温端  $T_h$ , 一端为低温端  $T_c$ , 其中  $\mu$  表示化学势, 有  $\mu = E_F - E_c$ ,  $E_F$  为费米能级,  $E_c$  为导带底. 在半导体内部由于载流子浓度和扩散系数随温度增大, 引起电子由高温端向低温端的扩散, 电子在低温端积累, 半导体内部形成内建电场, 在电场作用下电子由低温端向高温端漂移, 最终电子的漂移和扩散将达到平衡, 并且电场的存在使能带发生倾斜. 在界面处由于接触电势也会随温度变化, 冷热两端接触电势大小不同, 因此也会对 Seebeck 效应产生影响, 本质上这也是化学势随温度变化的直接表现. 下面分别考虑扩散系数、载流子浓度和接触电势对 Seebeck 系数的影响.

1) 首先考虑扩散系数对 Seebeck 系数的影响. 当半导体中载流子浓度  $n$  为一个常数时, 电子动能用  $\varepsilon$  表示, 则扩散系数  $D = f(T) = F(\varepsilon)$ . 在这种情况下半导体中的内建电场为  $E_D$ ,  $\alpha_D$  为相应的 Seebeck 系数.

平衡态时有:

$$E_D u n = -n \frac{dD}{dx} = -n \frac{\partial D}{\partial \varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dx}, \quad (19)$$

其中  $u$  为迁移率. 利用爱因斯坦关系式  $\frac{u}{D} = \frac{e}{kT}$

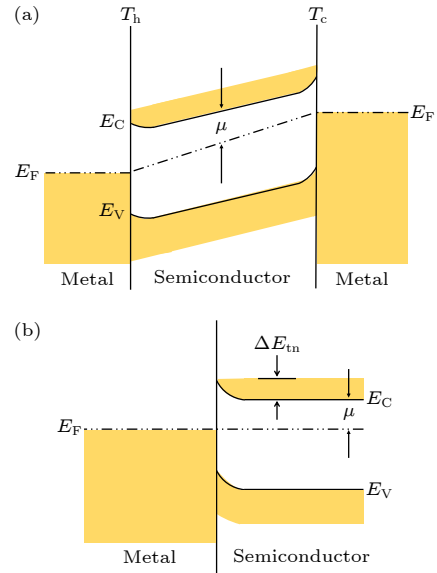


图 5 Seebeck 效应和 Peltier 效应的能带原理图 (a) 由金属-n 型半导体-金属结构组成的器件在温度梯度下的能带结构; (b) 由金属-n 型半导体结构组成的器件在无外加电场下的能带结构

Fig. 5. Energy band principle diagrams of Seebeck effect and Peltier effect: (a) Energy band structure of a device composed of a metal-semiconductor (n-type)-metal structure under a temperature gradient; (b) energy band structure of a device composed of a metal-semiconductor (n-type) structure without an external electric field.

( $k$  为玻尔兹曼常数), 以及迁移率与散射常数  $r$  的关系  $u(\varepsilon) \propto \varepsilon^{(r-1/2)}$ , 可以得到:

$$\alpha_D = E_D \frac{dx}{dT} = -\frac{k}{e} \left( r + \frac{1}{2} \right). \quad (20)$$

2) 然后考虑载流子浓度对 Seebeck 系数的影响. 当半导体内部的扩散系数  $D$  为一个常数时, 载流子浓度  $n = f(T)$ , 半导体中的内建电场为  $E_n$ , 相应的 Seebeck 系数用  $\alpha_n$  来表示, 因此有:

$$E_n u n = -\frac{D \partial n}{\partial x} = -D \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (21)$$

$$\alpha_n = E \frac{dx}{dT} = -\frac{k}{e} T \frac{\partial \ln n}{\partial T}. \quad (22)$$

3) 最后考虑接触电势  $\varphi$  随温度的变化对相应的 Seebeck 系数  $\alpha_\varphi$  的影响, 其中化学势  $\mu$  与温度的关系决定这一影响, 并且有如下关系:

$$\frac{\partial(\varphi e)}{\partial T} = \frac{\partial \mu}{\partial T}, \quad (23)$$

$$\alpha_\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial T} = -\frac{k}{e} \left( \frac{3}{2} - \frac{\mu}{kT} - T \frac{\partial \ln n}{\partial T} \right). \quad (24)$$

因此由式 (20)、式 (22) 和式 (24) 可以得到总的 Seebeck 系数为

$$\alpha = \alpha_D + \alpha_n + \alpha_\varphi = -\frac{k}{e} \left( r + 2 - \frac{\mu}{kT} \right). \quad (25)$$

### 2.3.2 Peltier 系数的推导

关于 Peltier 系数, Heikes 等<sup>[20]</sup>给出了固体物理学方面的解释. 考虑一个 n 型半导体和金属接触, 如图 5(b) 所示, 假设温度均匀分布, 在无电流通过时, 在两种材料中费米能级将会处于同一水平位置. 在半导体中, 与费米能级相比, 运动电子的平均能量为  $(\Delta E_m - \mu)$ ,  $\Delta E_m$  为相对于导带边缘运输电子的平均能量, 其与电子散射有关. 与低能电子相比, 高能电子可以更快的被散射, 那么当施加一个电场时, 进行电运输的大部分将会是低能电子, 这时  $\Delta E_m$  就会比较小; 如果高能电子的平均自由程比低能电子更大, 则进行电运输的大部分将会是高能电子, 这时  $\Delta E_m$  就会比较大. 在金属中, 相对于费米能级, 运输电子的能量为  $\Delta E_m$ , 比起半导体中的  $\Delta E_m$  该值较小. 因此, 在金属-半导体结中, Peltier 系数为

$$\Pi_{ms} = (1/e)(\Delta E_m - \mu - \Delta E_m), \quad (26)$$

半导体中的绝对 Peltier 系数可以写成:

$$\Pi = -(kT/e) \left( \delta - \frac{\mu}{kT} \right), \quad (27)$$

这里有  $\delta = \Delta E_m/kT$ .

通常情况下, 半导体中电子平均自由程  $\bar{l}$  满足如下关系式  $\bar{l} \propto \varepsilon^r$ , 这时有:

$$\delta = r + 2, \quad (28)$$

所以 Peltier 系数可写成:

$$\Pi = -\left(\frac{kT}{e}\right) \left( r + 2 - \frac{\mu}{kT} \right), \quad (29)$$

因此, 由式 (25) 和式 (29) 可得 Kelvin 第二关系式. 但是在对 Seebeck 系数的推导中, 爱因斯坦关系式实际也是一种线性关系, 另外对于扩散和电子漂移也都采用了线性理论. 对于界面来说, 当有电流通过时, 如果在接头处存在电压降 (非线性情况, 肖特基结或者 pn 结等), 这必然会导致接头处费米能级的不连续性, Heikes 等<sup>[20]</sup>认为由于费米能级的变化导致电子获得的能量是从电场中获取的, 而不是来自于周围环境中的热, 因此这不能算入到 Peltier 热中. 但是在界面处由于费米能级的不连续性也导致了电子的跃迁, 从而向外界释放热量, 这是否可以归结为 Joule 热呢? 可认为这种界面处电子跃迁引起的热量变化似乎和 Peltier 效应

更为类似.

目前, 利用能带理论对 Kelvin 关系的推导仍然是在线性条件的基础上, 但是自 20 世纪 50 年代利用能带理论对 Kelvin 关系再次验证以来, 科学家们的研究重点已经转移到不断优化材料热电优值 ( $ZT$ ), 而对热电关系的基本研究缺少足够的重视. 直到最近, Drebuschak<sup>[25,26]</sup>通过构建吉布斯函数对 Seebeck 系数和 Peltier 系数再次进行了推导, 但是他得到的结果并不满足 Kelvin 第二关系式.

## 2.4 吉布斯函数推导

### 2.4.1 Seebeck 系数的推导

Drebuschak 通过构建吉布斯函数推导出关于 Seebeck 系数的函数<sup>[25]</sup>. 他认为相互接触的两种金属在处于热力学平衡态时, 由于接触电势的存在, 两种金属的吉布斯自由能差值应该为 0, 即:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S + \Delta U\Delta q = 0, \quad (30)$$

其中,  $\Delta G$  为吉布斯自由能之差,  $\Delta H$  为焓的差,  $\Delta S$  为熵的差,  $\Delta U$  为两种金属的静电电压,  $\Delta q$  为形成静电电压的电荷差值.

作者认为通过两种金属吉布斯自由能之间的关系可以得到电动势为

$$\Delta U = \frac{\gamma_A - \gamma_B}{4ea} T - \frac{k}{e} \Theta_V \ln \left( 1 + \frac{T}{\Theta_V} \right), \quad (31)$$

其中,  $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  分别为金属 A 和金属 B 中的电子热容系数,  $a$  是金属之间电子转移数目相关的系数,  $\Theta_V$  为特征温度, 得到 Seebeck 系数为

$$\alpha(T) = \frac{d\Delta U}{dT} = \frac{\gamma_A - \gamma_B}{4ea} - \frac{k}{e} \frac{\Theta_V}{\Theta_V + T}. \quad (32)$$

### 2.4.2 Peltier 系数的推导

Drebuschak<sup>[26]</sup>通过吉布斯函数对 Peltier 系数也做出了解释. 在平衡时, 金属 A 和 B 中的电子的吉布斯函数是相等的, 满足式 (30), 该式表明在平衡时金属 A 和 B 之间的接触处的电子的吉布斯函数是相等的, 但是由于等式也包含熵贡献 ( $TdS$ ), 因此它们的总能量是不相等的.

令金属 A 中的静电势为 0, 则金属 A 中电子的总能量为

$$E_A = H_A = \frac{1}{2} \gamma_A T^2, \quad (33)$$



因此, 金属 B 中电子的总能量应该为焓和静电势能的和, 有:

$$E_B = H_B + U\Delta q = \frac{1}{2}\gamma_B T^2 + U \frac{eN}{\Theta_V} T, \quad (34)$$

其中  $N$  为电子总数, 故有:

$$\Pi = \frac{\Delta Q}{\Delta q} = \frac{E_B - E_A}{\Delta q} = -\frac{kT}{e} \ln\left(1 + \frac{T}{\Theta_V}\right). \quad (35)$$

由式 (32) 和式 (35) 可知, 作者推导得出的 Seebeck 系数和 Peltier 系数并不满足 Kelvin 第二关系式. 并且需要注意, 作者得到的 Seebeck 系数应该解释为接触电势随温度的变化率, 这个值不应该理解为 Seebeck 系数. 在这种考虑中, 接头两侧温度相同, 因此可以将接头两侧考虑成热力学平衡态; 但是在两个接头之间有温差存在时, 在同一种金属中将会有温度梯度存在, 此时不能将其考虑成热力学平衡态, 而正是这个非平衡的状态造成了热电动势的存在, 如果仅考虑接触界面处的情况, 这相当于将 Seebeck 效应视为界面效应, 而不是体效应. 但是对于 Peltier 效应来说, 在整个系统温度相同时, 考虑其为热力学平衡态就应该是合适的, 因此可以通过考虑界面两侧金属吉布斯自由能相同, 进而推导出两侧能量的差异. 但是外加电场的存在势必会增强或者减弱静电势能, 从而造成界面两侧吉布斯自由能和能量的变化, 那么此时外加电场导致的界面处吸热或放热的变化是否应该算入 Peltier 热中呢? 同 2.3 节从能带结构对 Peltier 效应的考虑一样, 可认为这一部分能量应该算入到 Peltier 热中.

表 2 总结了不同推导方法的假设条件以及存在的问题, 可以发现上述的推导都认为 Peltier 效应为线性可逆的, 即 Peltier 系数与电流无关, 但

是 Peltier 系数真的与电流无关吗? 如果 Peltier 系数成为电流的函数, 那 Kelvin 第二关系式也就不能成立了. 因为我们知道 Seebeck 系数是断路电压, 是与电流无关的. 并且由表 2 可知目前对 Seebeck 系数、Peltier 系数以及 Kelvin 第二关系式的推导仍然基于线性条件 (Ohm 定律、Fourier 定律等), 但是在电、热输运过程中非线性关系却是普遍存在的, 因此对非线性电流-电压关系和非线性热输运性质下的热电系数以及热电关系需要进一步研究.

### 3 Peltier 系数的实验测定及影响因素

Peltier 系数的精确测定是研究 Peltier 效应和验证 Kelvin 关系式的重要前提, 但是目前对 Peltier 系数实验测定的工作却很少, 并且大多实验方案都存在一定不足, 这导致 Kelvin 关系式并没有得到很好的实验证明. 这里将关于 Peltier 系数测试的主要研究分为金属材料、半导体材料以及薄膜材料三类来讨论, 并讨论了测量过程中各种热电效应对 Peltier 系数测定的影响.

#### 3.1 金属材料的 Peltier 系数测定

Caswell<sup>[10]</sup> 测量了 Cu/Bi 热电偶中的 Peltier 系数, 如表 3 所示. 其将 Cu/Bi 热电偶放入量热计中, 并且假设在通入电流后, 系统仍然为等温分布, 此时系统能量平衡, 因此 Fourier 项和 Seebeck 项不被考虑, 此时有  $(\Pi_{Bi} - \Pi_{Cu})I + RI^2 = dQ_s/dt$ , 其中  $dQ_s/dt$  为单位时间内热电偶与外界的换热量. 但是后来 Garrido<sup>[13]</sup> 通过计算发现, 当热端和冷端温差仅为 0.1 K 时, Fourier 项和 Peltier 项就已经具有了相同的数量级. 因此 Fourier 项十分重要, 不能被忽略.

表 2 不同方法对 Seebeck 系数、Peltier 系数以及 Kelvin 第二关系式推导时的假设条件及存在的问题

Table 2. The assumptions and problems in the derivation of Seebeck coefficient, Peltier coefficient and Kelvin's second relationship by different methods.

理论	假设条件		存在问题		疑问	
经典热力学推导	三种热电效应可逆	忽略 Joule 热和 Fourier 热	Peltier 效应线性可逆 (Peltier 系数与电流无关)	Joule 热和 Fourier 热不可忽略	Peltier 系数真的与电流无关吗?	
不可逆热力学推导	控制不可逆过程的宏观规律可以用线性形式	Onsager 倒易关系		非线性关系大量存在 (如 pn 结中的电流-电压关系)		Onsager 倒易关系只适用于线性条件
能带理论推导	爱因斯坦关系式	界面处由于费米能级的不连续性导致的电子跃迁放热归结为 Joule 热		爱因斯坦关系式是一种线性关系		界面处电子跃迁引起的热量变化似乎和 Peltier 效应更为类似
吉布斯函数推导	热力学平衡态			有温度梯度存在时则不能将其考虑成热力学平衡态		

表 3 不同材料的 Seebeck 系数与 Peltier 系数  
Table 3. Seebeck coefficient and Peltier coefficient of different materials.

研究对象	测试温度/K	Seebeck系数/ $\text{mV}\cdot\text{K}^{-1}$	$\alpha T/\text{mV}$	Peltier系数/ $\text{mV}$	文献			
金属	Cu/Bi热电偶	300	$\alpha_{\text{Bi}} - \alpha_{\text{Cu}}$	0.0548	16.4	$\Pi_{\text{Bi}} - \Pi_{\text{Cu}}$	16	[10]
	镍铝/镍铬合金热电偶	310	$\alpha_{\text{ch}} - \alpha_{\text{al}}$	0.0406	12.6	$\Pi_{\text{ch}} - \Pi_{\text{al}}$	27.2±1.3	[16]
	Co/Au热电偶	295	$\alpha_{\text{Au}} - \alpha_{\text{Co}}$	0.0329	9.7	$\Pi_{\text{Au}} - \Pi_{\text{Co}}$	27	[12]
半导体	p型硅的固液界面	1683	—	—	—	$\Pi_{\text{固}} - \Pi_{\text{液}}$	190±25%	[11]
	碲化铋半导体	300	$\alpha_{\text{p}} - \alpha_{\text{n}}$	0.420	126	$\Pi_{\text{p}} - \Pi_{\text{n}}$	124±0.7	[14]
薄膜	悬浮的Ni-ett	300	$\alpha_{\text{poly(Ni-ett)}}$	-0.079	-23.5	$\Pi_{\text{poly(Ni-ett)}}$	-21.6	[30]
	悬浮的磁性薄膜	300	$\alpha_{\text{Fe}}$	0.0062	1.86	$\Pi_{\text{Fe}}$	1.81	[15]
		300	$\alpha_{\text{Ni}}$	-0.015	-4.50	$\Pi_{\text{Ni}}$	3.89	[15]
		300	$\alpha_{\text{Ni-Fe}}$	-0.023	-6.90	$\Pi_{\text{Ni-Fe}}$	-6.50	[15]

Fukushima 等 [12] 通过实验估算了在热电偶 Co/Au 中的 Peltier 系数, 如表 3 所示. 作者假设对于某一电流值  $I_{\text{p}}$ , Peltier 热通量恰好可以完全平衡 Joule 热, 即  $R(I_{\text{p}})^2 + (\Pi_{\text{Au}} - \Pi_{\text{Co}}) I_{\text{p}} = 0$ . 但是研究表明这种温度分布是不可能存在的, 故 Fourier 项和 Seebeck 项应是不可忽略的. Garrido [13] 通过计算发现在该过程中, 当通入 8.3 mA 的电流时, Fourier 项与 Peltier 项具有相同的数量级.

Wang 等 [28] 测试了 Co/Sn 界面的 Peltier 系数. 作者通过实验测量了在阴极/阳极界面处温度的差异, 通过改变电流方向, 实现阴极/阳极的转换, 并由此得出 Peltier 效应对温差的贡献. 作者进一步基于  $\Pi = T\alpha$  模拟得出 Peltier 效应对温差的贡献, 发现实验测定和模拟结果具有很好的一致性. 但是该工作仅进行了较为粗略的计算, 其模拟时未考虑 Co/Sn 界面的反应层物质对热传导及其他效应的影响.

Garrido 等 [16] 在镍铝/镍铬合金热电偶中, 对 Peltier 效应在热电制冷过程中的比重又进行了分析. 作者首先应用 COMSOL 有限元方法对热电偶的温度分布进行了模拟, 由于没有 Peltier 系数和 Thomson 系数的实验值, 因此假设 Peltier 系数满足 Kelvin 第二关系式, Thomson 系数为 0. 通过模拟得到了器件的温度分布, 应用能量守恒关系推导出了热电制冷过程中 5 种能量的比重 ((i) Fourier, (ii) Peltier, (iii) Joule, (iv) Seebeck 以及 (v) the thermoelectric cooling). 作者发现 Peltier 项具有核心作用, 可以将其他的所有能量全部泵出. 然后作者又设计了一种实验装置, 将镍铝合金和镍铬合金通过铜连接器进行连接, 并且在铜连接器和连接器两侧分别放置 3 个 K 型热电偶温度计. 作者假

设由热电偶温度计测定的镍铝合金和镍铬合金内的温度呈线性分布, 因此通过测定的温度分布可以求得能量通量方程中各项的值, 进而计算出 Peltier 系数的值. 不过, 作者通过这种实验装置测得的 Peltier 系数与通过 Kelvin 第二关系式计算的 Peltier 系数相差高达 120%, 如表 3 所示.

由于金属材料界面为 Ohm 接触, 并有着良好的导热性, 其界面的输运性质很难表现出非线性, 所以测定金属材料的 Peltier 系数时影响因素相对较少.

### 3.2 半导体材料的 Peltier 系数测定

Rötzer 等 [11] 测量了高掺杂 p 型硅固液界面处的 Peltier 系数, 如表 3 所示. 在通入电流后, 保证系统温度是一致且恒定的, 则通过观察固液界面移动的速度可以计算出界面处的 Peltier 系数 ( $\Pi_{\text{L}} - \Pi_{\text{S}}$ ). 但是因为作者没有测量 Seebeck 系数 ( $\alpha_{\text{L}} - \alpha_{\text{S}}$ ), 因此也未能通过实验检测 Kelvin 第二关系式.

Garrido 等 [14] 应用关于能量通量的输运方程设计了一种新的测量 Peltier 系数的实验. 关于能量通量  $\mathbf{W}$  的方程为

$$\mathbf{W} = \kappa A \frac{dT}{dx} + \left( \Pi - \frac{\tilde{\mu}}{e} \right) I, \quad (36)$$

其中  $\kappa$  为热导率,  $A$  为热电臂的横截面积.

作者采用由 N 对适当掺杂的 n 型和 p 型碲化铋半导体构成的热电组件, 其中上下两个金属块可以与外界交换热量, 其余四个面全部由绝热材料包覆, 如图 6 所示. 当有电流通过时, 单位时间内热端金属块释放的热量为  $dQ_{\text{h}}/dt$ , 冷端金属块吸收的热量为  $dQ_{\text{c}}/dt$ .

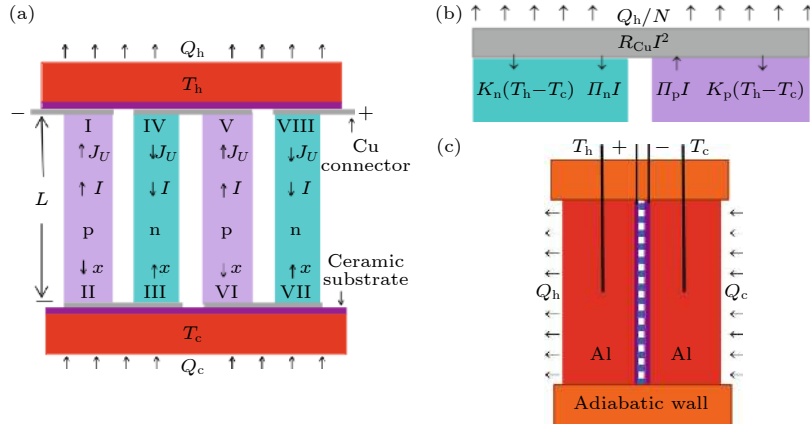


图 6 由 n 型和 p 型碲化铋半导体构成的热电器件<sup>[14]</sup> (a) 由两对 n/p 热电对组成的热电器件; (b) 一对 n/p 热电对的热端结构; (c) 热电器件的侧面结构, 器件四周全部被绝热材料覆盖, 只有两侧可以与外界换热

Fig. 6. Thermoelectric devices composed of n-type and p-type bismuth telluride semiconductors<sup>[14]</sup>: (a) A thermoelectric device composed of two pairs of n/p thermoelectric pairs; (b) hot end structure of a pair of n/p thermoelectric pairs; (c) side structure of the thermoelectric device, all around the device are covered with insulating materials, and only two sides can exchange heat with the outside world.

当达到稳态时, 假设半导体中温度分布是线性的, 则有  $(dT/dx)_n = -(dT/dx)_p = (T_h - T_c)/L$ , 其中  $L$  为半导体组件的长度. 作者在未考虑铜和半导体之间的界面效应的情况下, 认为在稳态时连接 n 型和 p 型半导体的铜中温度是一致的, 所以在铜连接区两侧的电化学势差异为  $(\tilde{\mu}_p - \tilde{\mu}_n)/e = -R_{Cu}I$ . 因此可以得到:

$$I(\Pi_p - \Pi_n) + R_{Cu}I^2 = \frac{dQ_h/dt}{N} + (K_n + K_p)(T_h - T_c), \quad (37)$$

这里  $K_i = \kappa_i A/L$  ( $i = n, p$ ) 为半导体的热导系数. 这个公式表示在稳态情况下, 热端的铜连接器由于 Peltier 效应  $I(\Pi_p - \Pi_n)$  和 Joule 效应  $R_{Cu}I^2$  放出的热量等于由对流辐射  $\frac{dQ_h/dt}{N}$  和热传导  $(K_n + K_p)(T_h - T_c)$  耗散的热量.

并且有  $dQ_h/dt = \Gamma(T_h - T_0)$  和  $dQ_c/dt = \Gamma(T_0 - T_c)$ , 这里  $\Gamma$  为热转移系数,  $T_0$  为环境温度. 由能量守恒可以得出:

$$\frac{dQ_h}{dt} - \frac{dQ_c}{dt} - VI = 0, \quad (38)$$

$$\Gamma = \frac{VI}{T_h + T_c - 2T_0}. \quad (39)$$

所以由式 (37) 可以得出 Peltier 系数  $(\Pi_p - \Pi_n)$ . 经过与 Seebeck 系数对比, 发现其满足 Kelvin 第二关系式, 如表 3 所示. 但是作者在推导式 (37) 时未考虑界面效应, 并且半导体中的实际温度分布也不是线性的, 所以该实验结果仍然具有一定的瑕

疵. 半导体材料和金属接触时会形成 Ohm 接触或肖特基接触, 并且由于界面电阻引起的额外热源以及界面热阻的存在会严重影响 Peltier 系数的测定.

### 3.3 薄膜材料的 Peltier 系数测定

Breitenstein 等<sup>[29]</sup> 提出了一种利用锁相热成像技术测量薄膜的 Peltier 系数的方法. 假设薄膜两端分别有触点 A 和 B, 电流从触点 A 流向触点 B, 并且电流方向平行于薄膜的侧面  $x$  方向. 假设通入电流后, 系统仍处于准等温情况, 此时 Seebeck 效应和 Fourier 效应可以忽略, 因此有 Joule 热功率密度为

$$P_J = \mathbf{E} \cdot \mathbf{i}, \quad (40)$$

其中,  $\mathbf{i}$  为电流密度,  $\mathbf{E}$  为电场强度. 并且在界面处 Peltier 系数为一个阶梯函数, 所以电流通过界面时, 表示界面处加热/制冷情况的 Peltier 热功率密度为

$$P_P = -\nabla \cdot (\Pi \mathbf{i}). \quad (41)$$

并且对于一个纯电阻样品, 当电流反向偏置时,  $P_J$  为偶函数,  $P_P$  为奇函数. 因此可以从正向偏置的热功率密度  $P^+$  和反向偏置的热功率密度  $P^-$  中得到  $P_J$  和  $P_P$ . 因此有:

$$P_J = (P^+ + P^-)/2, \quad (42)$$

$$P_P = (P^+ - P^-)/2. \quad (43)$$

假设在两个触点之间施加的电压为  $U$ , 所以由式 (40) 可得

$$|z| = \frac{1}{U} \int_A^B P_J dx. \quad (44)$$

由式 (41) 和式 (42) 可得:

$$\frac{d\Pi}{dx} = -U \frac{P_P}{\int_A^B P_J dx}. \quad (45)$$

在界面处从金属到半导体 (从半导体到金属) 的 Peltier 系数会有一个跳跃, 并且金属的 Peltier 系数相对比较小, 所以可以得到:

$$\Pi_s - \Pi_m \approx +\Pi_s = -U \int_{\text{contact A}} P_P dx / \int_A^B P_J dx, \quad (46)$$

$$\Pi_m - \Pi_s \approx -\Pi_s = -U \int_{\text{contact B}} P_P dx / \int_A^B P_J dx. \quad (47)$$

然后通过锁相热成像观察到小电流下温度分布的微小变化, 得到正向偏置的热功率密度  $P^+$  和反向偏置的热功率密度  $P^-$ , 再根据以上公式就可以得到薄膜样品的 Peltier 系数.

根据 Breitenstein 等<sup>[29]</sup>提出的方法, Jin 等<sup>[30]</sup>利用热悬浮装置和锁相热成像技术, 对有机薄膜中的 Peltier 效应进行了研究. 如图 7(a) 所示, 他们在超薄悬浮的聚对二甲苯薄膜上制备了一种基于 Ni-ett 的器件, 由于聚对二甲苯作为绝热衬底其导热系数很低, 因此样品与基底之间的热交换比较弱. 并且因为他们将器件放置于真空环境中, 所以器件与空气的热对流也几乎可以忽略, 而器件表面对外界的热辐射则忽略不计. 之后他们通过锁相热成像技术得到器件的温度分布, 并利用 PT100 对温度进行校准, 然后根据 Breitenstein 等<sup>[29]</sup>提出的方法对 Peltier 热和 Joule 热进行分离, 可以得到 Peltier 效应和 Joule 效应对温度分布的贡献, 利用式 (46) 可以得到样品的 Peltier 系数, 他们通过与 Seebeck 系数相比发现其满足 Kelvin 第二关系式, 如表 3 所示. 但是测试过程中薄膜样品与基板的热交换不可避免, 如图 7(d) 所示, 这导致其实际测定的 Peltier 热和 Joule 热比其理论模拟的值低, 而这对 Peltier 系数的测量必然会产生一定的影响.

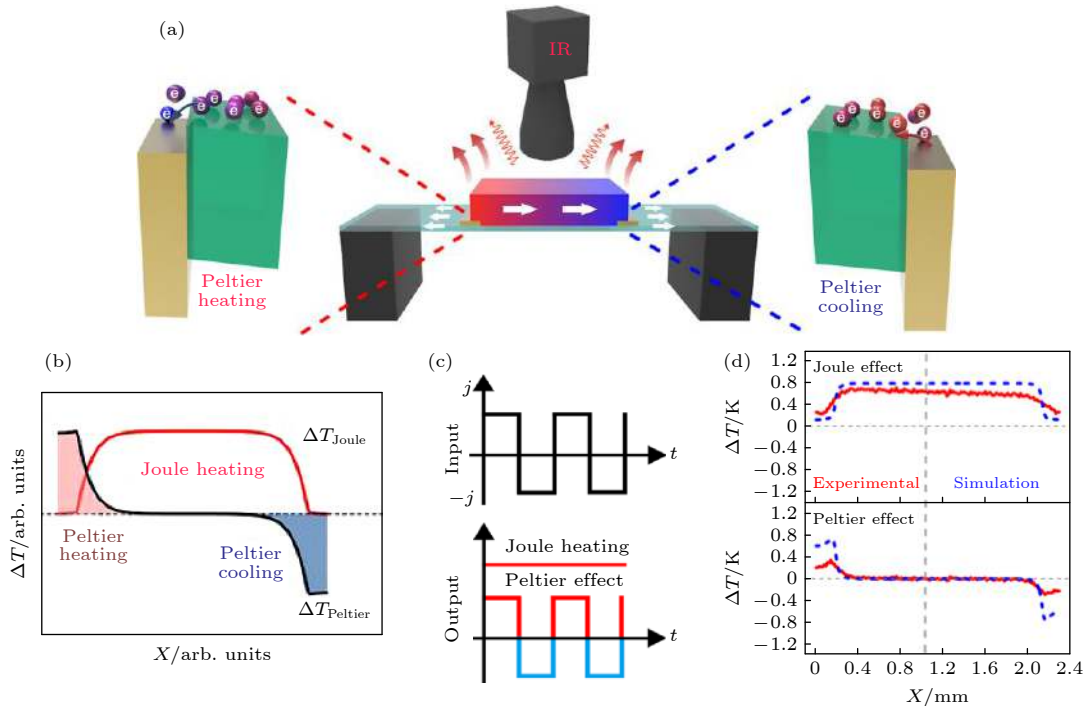


图 7 利用热悬浮装置和锁相热成像技术对有机薄膜中 Peltier 效应的测量<sup>[30]</sup> (a) 在横向结构的薄膜热电器件上同时发生的热效应示意图; (b) 由 Joule 热和 Peltier 热造成的温度分布示意图; (c) 分离 Joule 热和 Peltier 热的机制示意图; (d) 在电流密度为  $1.5 \text{ A/mm}^2$ , 施加时间为  $0.01 \text{ s}$  时 Peltier 热和 Joule 热导致的温度分布

Fig. 7. Measurement of the Peltier effect in organic thin films using thermal levitation devices and lock-in thermal imaging technology<sup>[30]</sup>: (a) Schematic diagram of the thermal effects simultaneously occurring on the thin-film thermoelectric device with lateral structure; (b) temperature distribution caused by Joule heat and Peltier heat; (c) mechanism of separating Joule heat and Peltier heat; (d) temperature distribution caused by Peltier heat and Joule heat when current density is  $1.5 \text{ A/mm}^2$  and application time is  $0.01 \text{ s}$ .

当有磁场存在时, 由于电子的自旋在磁场下不具有时间反演对称性, Onsager 倒易关系不再适用, 那么在磁性材料中, Onsager 倒易关系是否适用呢? 此时 Kelvin 第二关系式是否依然符合实际情况呢? Avery 等<sup>[15]</sup>设计了一种悬浮的磁性薄膜装置, 通过将磁性薄膜生长在 Si-N 膜上, Si-N 膜通过支撑腿悬浮在 Si 框架之上, 其中  $\kappa_L$  是连接 Si 框架的支撑腿的热导率,  $\kappa_B$  是在磁性薄膜和 Si-N 膜的热导率, 如图 8 所示, 探究了磁性材料中热电效应的 Kelvin 第二关系式. 在忽略 Seebeck 效应、Thomson 效应和与外界热交换的情况下, 对系统热量的变化进行了分析. 由于 Joule 热和 Peltier 热的存在, 样品内部以及样品与环境之间将会有温度梯度存在. 作者测量了样品与环境的温差, 并由此计算出了 Peltier 效应造成的最大温差  $\Delta T_{II}$  为 200 mK 左右, 而作者估算的测量误差为 70 mK 左右, 可以看到  $\Delta T_{II}$  和测量误差相差不大. 如表 3 所示, 尽管最后作者通过实验得到的 Peltier 系数和通过  $\Pi = T\alpha$  计算得到 Peltier 系数符合得很好, 但是这也并不能充分说明该实验结果真正符合 Kelvin 第二关系式.

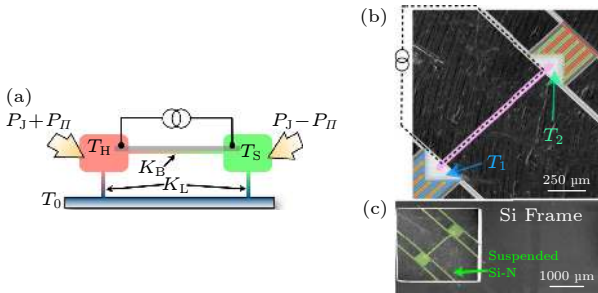


图 8 悬浮磁性薄膜的 Peltier 效应测试装置<sup>[15]</sup> (a) 测试装置的侧面示意图; (b) 测试装置的 SEM 图, 其中粉色表示样品, 红色和黄色表示加热器, 蓝色和绿色表示热电偶; (c) 测试装置的局部放大 SEM 图

Fig. 8. Peltier effect test device of suspended magnetic film<sup>[15]</sup>: (a) Side view of the test device; (b) SEM image of the test device, in which pink represents the sample, red and yellow represent heaters, and blue and green represent thermocouples; (c) a partial enlarged SEM image of the test device.

目前对于薄膜材料的 Peltier 系数的测定都是在平行薄膜的方向上进行的, 但是薄膜与基板的热交换不可避免, 导致实验测量的 Peltier 热偏离实际情况. 因此对薄膜材料 Peltier 系数的测定需要测试方法的进一步优化, 以全面考虑薄膜与基板的热交换.

### 3.4 测量过程中各种热电效应对 Peltier 系数测定的影响

热电效应测量过程中各种热电效应相互影响, 在由两种不同物质构成的闭合电路中通入电流, 此时由于 Peltier 效应在回路中将会产生温度梯度, 由于 Seebeck 效应这个温度梯度又会产生热电势, 当电流通过该温度梯度时由于 Thomson 效应又会产生吸热或者放热现象, 并且 Joule 热和 Fourier 热也会是不可避免的, 这些效应将共同影响系统的温度分布. 所以理解这些效应之间的关系对分析系统的温度分布和精确测定 Peltier 系数非常重要.

Titov 等<sup>[31]</sup>对热电过程进行了分析, 其将  $(\alpha i \nabla T)$  看作是 Thomson 效应对全部热通量 (扩散热通量和漂移热通量) 的贡献, 而将传统的 Thomson 项  $-(\partial \alpha / \partial T) T i \nabla T$  仅仅看作是 Seebeck 系数与温度的非线性表现. 并且作者指出  $(\alpha i \nabla T)$  与 Joule 效应对温差的贡献处于一个数量级.

Apertet 和 Goupil<sup>[32]</sup>基于 Onsager 倒易关系推导出的热电关系式对热电过程进行了分析. 在稳态时总的热流密度梯度为

$$\nabla q = \nabla \left( \frac{\tilde{\mu}}{e} \right) \cdot i = \alpha i \cdot \nabla T + \frac{i^2}{\sigma}, \quad (48)$$

其中  $\sigma$  为电导率, 这个关系式的右侧第二项代表了 Joule 热, 而作者认为右侧第一项代表了 Seebeck 效应产生的电能, 与 Thomson 效应没有关系, 这个观点与 Titov 不同.

作者得到扩散热流密度梯度为

$$\nabla (-\kappa \nabla T) = \frac{i^2}{\sigma} - \sigma_T i \cdot \nabla T, \quad (49)$$

因此也可以得到对流热流 (Peltier 热流) 密度梯度为

$$\nabla (\Pi i) = \alpha i \cdot \nabla T + \sigma_T i \cdot \nabla T. \quad (50)$$

由式 (49) 和式 (50) 可以看到扩散热流中 Thomson 热增加时, 则对流热流中 Thomson 热减少; 并且可以看到  $\alpha i \cdot \nabla T$  造成了热流的变化, 但是只会改变对流热流, 它不会在温度梯度上直接表现出来, 而是在界面处才通过 Peltier 热的形式表现. 从上述讨论可以看出 Fourier 效应、Thomson 效应、Joule 效应和 Seebeck 效应会直接或间接的影响系统的温度分布, 通过理解这些效应在热电过程中的作用, 将帮助我们分析系统的温度分布以及精确测定 Peltier 系数.

综上所述, 目前对 Peltier 系数的测量仍然存在很多问题, 测试样品、测试精度以及方法等都会影响 Peltier 系数的测量. 所以目前 Peltier 系数的精确测量是研究 Peltier 效应的突出难点, 而通过制备理想的测试样品, 并整合数值模拟、实验测量和界面表征等手段有望实现 Peltier 系数的精确测定. 对 Peltier 系数的精确测定可以直接验证 Kelvin 第二关系式, 并将极大程度上推动非线性 Peltier 效应的研究.

## 4 非线性 Peltier 效应

目前对于非线性 Peltier 效应的理论研究很少, 主要是针对非线性电输运、热输运过程导致非线性 Peltier 效应的研究<sup>[33]</sup>, 研究体系主要包括金属膜、量子点接触以及掺杂半导体材料等.

### 4.1 金属膜中的非线性 Peltier 效应

1994 年 Kulik<sup>[34]</sup> 对金属膜中电子分布函数进行了非线性响应的动力学求解, 并对非线性 Peltier 效应进行了分析. 作者考虑了简并电子气和杂质(或缺陷)的弹性作用以及简并电子气和声子、电子的非弹性作用, 此时传统的线性散射理论已不再适用. 在电场和温度梯度恒定时, 微弱的非弹性散射不会明显改变电流密度和电导率, 但是对于热输运具有很强的影响, 从而影响热电系数, 较大的非弹性电子平均自由程能使热电系数增大. 作者推导出热流密度和电流密度分别为

$$\mathbf{q} = \frac{\pi^2 n e \tau}{F_p^2} T^2 \mathbf{E} - \frac{\pi^2 n \tau}{3m} T \nabla T + \mathbf{q}', \quad (51)$$

$$\mathbf{q}' = -\frac{\pi^2 n e^2 \tau^2 \tau_i}{m^2} \left( \frac{T}{\mu} \left[ |\mathbf{E}|^2 \nabla T + 2(\mathbf{E} \cdot \nabla T) \mathbf{E} \right] - 3|\mathbf{E}|^2 e \mathbf{E} \right), \quad (52)$$

$$\mathbf{i} = \frac{n e^2 \tau}{m} \mathbf{E} - \frac{\pi^2 n e \tau}{F_p^2} T \nabla T, \quad (53)$$

其中  $\tau$  为弛豫时间,  $\tau_i$  为非弹性弛豫时间,  $F_p$  是与电子分布函数相关的偶函数,  $m$  为电子有效质量, 所以由式 (51) 和式 (53) 可得 Peltier 系数为

$$\Pi = \left( \frac{\partial \mathbf{q}}{\partial \mathbf{i}} \right)_{\nabla T=0} = \frac{\pi^2 T^2}{2e\mu} + \frac{3\pi^2 e \tau \tau_i}{m} |\mathbf{E}|^2, \quad (54)$$

由式 (54) 可知, Peltier 效应的线性部分 (公式右侧

第一项) 与  $T^2$  成正比, 而非线性部分 (公式右侧第二项) 与  $|\mathbf{E}|^2$  成正比, 所以在低温时 Peltier 效应的线性部分随温度的降低而逐渐消失, 非线性部分将变为主导. 作者对低温下吸收的 Peltier 热与 Joule 热进行了对比, 得到:

$$\frac{Q_P}{Q_J} \approx \frac{e\mathbf{E}\lambda}{\mu}, \quad (55)$$

其中  $\lambda$  为能量弛豫长度. 并且作者假设由两种金属膜组成的隧道结尺寸为  $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 10^{-5} \text{ mm}$ , 电阻约为  $10^{-6} \Omega$ ,  $\tau_i \approx 10^{-10} \text{ s}$ ,  $\lambda \approx 10^{-3} \text{ mm}$ , 所以理论上在大电场下 Peltier 热有可能大于 Joule 热, 即理论上整个体系有可能用于极低温制冷.

### 4.2 量子点接触的非线性 Peltier 效应

在纳米微观尺度的热输运与电输运过程中, 量子效应起主导作用. 考虑到量子点接触中的弹道传导, 电导呈现量子化且存在尺寸效应, 热电系数会出现量子振荡, 即热电系数会与量子化能量呈现周期性峰形. 基于朗道理论修正的熵流方程, Bogachek 等<sup>[24]</sup> 考虑了连接两个块体材料的二维量子点接触中的弹道电输运和热输运, 通过在具有不同温度  $T_1$  和  $T_2$  的两个块体之间施加偏置电压  $U$ , 并利用块体材料中的平衡费米函数  $f_0$  来表示电流  $I$  和熵流  $I_s$ , 表示为

$$I = \frac{2e}{h} \int dE \left[ f_0 \left( \frac{E - eU/2 - \mu_1}{kT_1} \right) - f_0 \left( \frac{E + eU/2 - \mu_2}{kT_2} \right) \right] \sum T_{aa'}(E), \quad (56)$$

$$I_s = \frac{2}{h} \int dE \left[ \nu_0 \left( \frac{E - eU/2 - \mu_1}{kT_1} \right) - \nu_0 \left( \frac{E + eU/2 - \mu_2}{kT_2} \right) \right] \sum T_{aa'}(E), \quad (57)$$

其中  $T_{aa'}$  是入射通道  $a$  到传输通道  $a'$  的传输概率,  $\nu_0$  表示熵密度:

$$\nu_0(x) = f_0(x) \ln f_0(x) + (1 - f_0(x)) \ln(1 - f_0(x)), \quad (58)$$

所以由电流  $I$  和熵流  $I_s$  可得到 Peltier 系数为

$$\Pi = T \frac{\partial I_s}{\partial I}, \quad (59)$$

由式 (59) 计算得到的 Peltier 系数呈现峰状结构, 峰的位置与在相同电压下计算的微分电导阶跃的位置重合. 在零磁场时, 作者得到了在施加不同电

压的情况下 Peltier 系数与无量纲常数  $\xi = 2(E - eU_0)/\hbar\omega_y$  的关系, 如图 9(a) 所示, 其中  $U_0$  表示静电电势,  $\hbar$  表示约化普朗克常数, 频率  $\omega_y$  用来表征侧向约束条件. 由图 9(a) 可知, 在施加电压接近 0 时, Peltier 系数 (顶部曲线中的实线) 与 Seebeck 系数 (底部曲线中的实线) 仍满足 Kelvin 第二关系式. 随着外加电压的增大, Peltier 系数出现新的峰值 (顶部的虚线和底部的虚线, 分别对应于  $eU$  等于  $0.2\hbar\omega_y$  和  $0.4\hbar\omega_y$ ), 从而破坏了 Kelvin 第二关系式, 这是由于有限的电压区分了左右运动的电子, 导致相对运动的电子存在不同的有效化学势. 当施加磁场时, 作者得到在不同电压和温度下 Peltier 系数和无量纲回旋频率  $\omega_c/\omega_y$  之间的关系, 如图 9(b) 所示, 其中  $\omega_c$  为回旋频率. 磁场的施加会改变量子点接触的电子态密度谱, 使得导电通道数量改变, 导致 Peltier 系数的振荡. 所以作者认为 Peltier 效应可能受到外加电压、垂直磁场或两者共同作用影响而呈现非线性, 并预测 GaAs/AlGaAs 异质结在

一定磁场和液氮温度下可以观察到以上结果. 随后他们研究了三维量子纳米线中的非线性 Peltier 效应<sup>[35]</sup>, 以上理论同样适用. 类似的, Çipiloğlu 等<sup>[36]</sup> 将量子点接触的电流和熵流作为温度差与偏压的三阶幂级数展开, 发现非线性 Peltier 效应的最低阶是三阶的, 该方法计算的 Peltier 系数可能只适用于弱非线性情况. 并且 Whitney 预测<sup>[22]</sup>, 在一定条件下, 量子点接触的非线性冷却可以达到绝对零度.

López 等<sup>[23]</sup> 应用输运的散射理论对量子点接触的非线性热输运性质进行了分析, 确定非线性效应是由不平衡的相互作用引起. 在等温情况下推导出弱非线性情况下的 Peltier 系数为

$$\Pi = \Pi_1 \left[ 1 + \frac{1}{\sigma_{11}} \left( \frac{R_{111}}{R_{11}} - \frac{\sigma_{111}}{\sigma_{11}} \right) I + \dots \right], \quad (60)$$

其中  $R$  为电热导率,  $\Pi_1$  为一阶 Peltier 系数,  $\frac{1}{\sigma_{11}} \left( \frac{R_{111}}{R_{11}} - \frac{\sigma_{111}}{\sigma_{11}} \right) \Pi_1$  为二阶 Peltier 系数. 此时

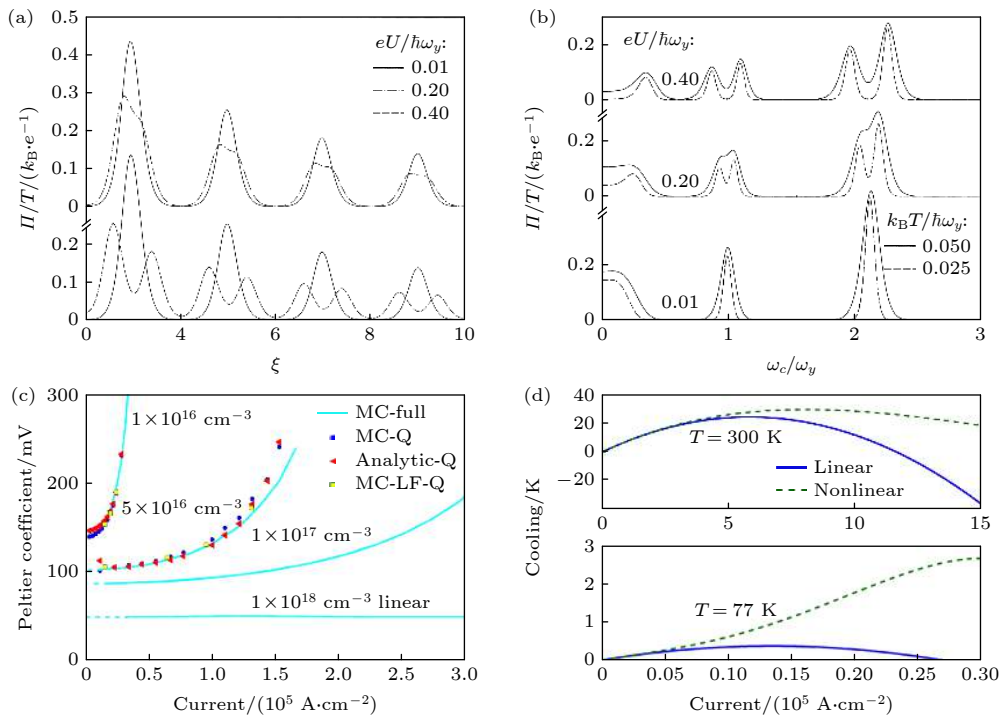


图 9 (a) 在量子点接触时, 不同电压下,  $\Pi/T$  与  $\xi$  的关系图<sup>[24]</sup>,  $\xi = 2(E - eU_0)/\hbar\omega_y$ ; (b) 当  $\xi = 7$ , 在不同电压和温度下  $\Pi/T$  与无量纲回旋频率  $\omega_c/\omega_y$  的关系图<sup>[24]</sup>; (c) 在掺杂 InGaAs 半导体中, 不同载流子浓度下, Peltier 系数与电流的关系图<sup>[21]</sup>; (d) 在 77 K 和 300 K 时, 非线性和线性 Peltier 效应产生的制冷性能与电流的关系图<sup>[21]</sup>

Fig. 9. (a) In quantum dots, the relationship between  $\Pi/T$  and  $\xi$  under different voltages,  $\xi = 2(E - eU_0)/\hbar\omega_y$ <sup>[24]</sup>; (b) when  $\xi = 7$ , the relationship between  $\Pi/T$  and the dimensionless cyclotron frequency  $\omega_c/\omega_y$  at different voltages and temperatures<sup>[24]</sup>; (c) in doped InGaAs semiconductors, the relationship between Peltier coefficient and current under different carrier concentrations<sup>[21]</sup>; (d) at 77 K and 300 K, the relationship between current and cooling generated by the nonlinear and linear Peltier effect<sup>[21]</sup>.

Peltier 系数的非线性部分由非线性传导系数与线性传导系数的相对强度以及导体的热特性和电特性之间的差值给出. 在低电流区域, Peltier 系数随电流的增大而增大, 并且随着温度的增大而增大. 但是, López 等<sup>[23]</sup> 推导得到的 Peltier 系数出现二阶项, 这与目前普遍得到的非线性 Peltier 效应的最低阶是三阶<sup>[21,24,34–37]</sup> 的结论不同.

### 4.3 掺杂半导体材料中的非线性 Peltier 效应

对于掺杂半导体材料的电热传输过程, Monte Carlo 方法常被用来求解其玻尔兹曼传输方程. Zebarjadi 等<sup>[21]</sup> 用此方法对掺杂 InGaAs 半导体中的非线性 Peltier 效应进行了分析. 作者假设施加偏压时电子费米-狄拉克分布发生偏移, 对于对称结构, 改变电流的方向, 热流的值不会改变, 但它的方向会改变, 这意味着二阶 Peltier 系数是 0; 总的 Peltier 系数为

$$\Pi = \Pi_1 + \Pi_3 i^2, \quad (61)$$

其中,  $\Pi_1$  为一阶 Peltier 系数,  $\Pi_3$  为三阶 Peltier 系数. 并且作者在电子的费米-狄拉克分布发生偏移的情况下, 可以得到在非简并情况下 Peltier 系数为

$$\Pi \approx -\frac{\mu}{e} + \frac{5kT}{2e} + \frac{m}{2e^3 n^2} \left(1 + \frac{10\tau}{3\tau_{ave}}\right) i^2, \quad (62)$$

其中,  $\tau_{ave} = \frac{\langle E\tau(E) \rangle}{\langle E \rangle}$ ,  $\tau(E)$  是描述分布函数如何弛豫的特征时间, 简并情况下 Peltier 系数为

$$\Pi \approx -\frac{\pi^2 (kT)^2}{2 \mu e} + \frac{m}{2e^3 n^2} \left(1 + 4 \frac{\tau}{\tau_{ave}}\right) i^2, \quad (63)$$

由式 (62) 和式 (63) 可知, 随着温度的下降, 一阶 Peltier 系数迅速减小, 而三阶 Peltier 系数与温度无关, 所以由于高阶项的作用 Peltier 效应有望实现低温制冷. 并且在掺杂半导体中三阶 Peltier 系数与电子有效质量成正比, 与载流子浓度的平方成反比, 所以在低载流子浓度下三阶 Peltier 系数将更容易被电流放大, 如图 9(c) 所示. 低载流子浓度下系统处于非简并状态, 电子热容小, 电子升温快, 对于电子-声子耦合弱的材料, 电子温度高于晶格温度, 使得非线性 Peltier 效应变得显著<sup>[21]</sup>. 在高载流子浓度下, Peltier 系数则趋于线性, 这是因为载流子浓度高时, 系统几乎达到简并状态, 电子热容量很大, 需要更大的电场来加热电子. 并且由于非线性 Peltier 效应, InGaAs 薄膜制冷器件的制冷性能在 300 K 时提高了 20%, 在 77 K 时提高了 700%, 如图 9(d) 所示. 而 Sadeghian 等<sup>[38]</sup> 得到 InAs<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub> 材料在 300 K 下非线性系统的最大冷量是线性系统的两倍以上.

表 4 总结了非线性 Peltier 效应在理论方面的进展, 这些研究表明人们对 Peltier 效应的认知从线性逐渐到非线性, 非线性 Peltier 效应不仅仅存在, 而且十分重要. 理论表明非线性 Peltier 效应有望提升热电制冷的能力, 并有望实现热电制冷在极低温的应用, 但是目前非线性 Peltier 效应的研究仅停留在理论层面上, 亟需实验上对非线性 Peltier 效应的验证, 从而推动该领域的发展.

表 4 非线性 Peltier 效应的理论进展总结

Table 4. Summary of the theoretical progress of the nonlinear Peltier effect.

研究人员	研究对象	主要结论
Kulik <sup>[34]</sup>	金属膜	$\Pi = \frac{\pi^2 T^2}{2e\mu} + \frac{3\pi^2 e\tau\tau_1}{m}  \mathbf{E} ^2$ , 在低温时, Peltier效应的线性部分随温度的降低而逐渐消失, 非线性部分将变为主导
López等 <sup>[23]</sup>	量子点接触	$\Pi = \Pi_1 \left[ 1 + \frac{1}{\sigma_{11}} \left( \frac{R_{111}}{R_{11}} - \frac{\sigma_{111}}{\sigma_{11}} \right) I + \dots \right]$ , Peltier系数的非线性部分由非线性传导系数与线性传导系数的相对强度以及导体的热特性和电特性之间的差值给出
Bogachek等 <sup>[24]</sup>	量子点接触	$\Pi = T \frac{\partial I_s}{\partial I}$ , Peltier效应可能受到外加电压、垂直磁场或两者共同作用影响而呈现非线性
Çipiloğlu等 <sup>[36]</sup>	量子点接触	非线性Peltier效应最低阶是三阶的
Zebarjadi等 <sup>[21]</sup>	掺杂InGaAs半导体	$\Pi = \Pi_1 + \Pi_3 i^2$ , 三阶Peltier系数正比于电子有效质量, 反比于载流子浓度的平方, 在77 K时非线性Peltier效应将使制冷性能提高700%
Sadeghian等 <sup>[38]</sup>	InAs <sub>1-x</sub> Sb <sub>x</sub> 半导体	300 K下非线性系统的最大冷量是线性系统的两倍以上



## 5 总结和展望

目前,关于 Peltier 系数和 Kelvin 第二关系式的理论推导主要集中在线性假设的基础上,对非线性 Peltier 效应的研究方兴未艾.实际上,在线性条件 (Ohm 定律、Fourier 定律等) 下推导得到的 Peltier 系数和 Kelvin 第二关系式在半导体异质结构中的有效性也还未得到实验的充分验证.对于异质结构,如 pn 结、肖特基结等,因为非线性、不可逆的电流-电压方程的出现, Peltier 效应是非线性、不可逆的, Kelvin 第二关系式不再成立.

当前 Peltier 系数的精确测定是研究 Peltier 效应的突出难点,通过制备理想的测试样品,并整合数值模拟、实验测量和界面表征等手段有望实现 Peltier 系数的精确测定.由于界面处产生的过渡层、化合物等会严重影响界面效应 (包括 Peltier 效应、界面电阻、界面热阻等),因此理想的测试样品需要具有清晰的界面,以减少额外的界面效应,对界面结构的精确表征可以确定界面热源的组成;理想的测试样品还应该具有自支撑的结构,可以排除掉额外的侧向热传导,以保证准一维的热流传导;样品的电阻和 Thomson 系数应该尽可能的小,以减少其他热效应对 Peltier 热的干扰.但是由于 Peltier 效应发生时必然伴随着其他的热效应,仅仅依靠实验测定难以将 Peltier 系数提取出来,必须结合数值模拟的方法.通过高精度红外成像等方法可以较为精确的给出实验器件的温度场,结合数值模拟可以给出各种效应对器件温度场的贡献,故有望精确得到 Peltier 系数.对 Peltier 系数的精确测定可以直接验证 Kelvin 第二关系式,并将极大程度上推动非线性 Peltier 效应的研究.

非线性 Peltier 效应的研究有望应用于低温制冷.目前热电制冷很少应用在低温区间,这是因为根据 Kelvin 第二关系式, Peltier 系数是 Seebeck 系数和温度的乘积,温度越低, Peltier 系数越低,所以低温制冷能力降低.而在纳米尺度中,量子效应起到主导作用时,需要考虑高阶的 Peltier 系数,如果材料存在强非线性,那么可以导致 Peltier 系数不再和温度相关,意味着在低温仍然存在相当的制冷能力.这对于低温制冷应用非常重要,即在某种特种环境下,即使热电制冷效率较低,但是热电制冷装置的结构简单、无污染无噪音、无机械传动

部件、可靠性高等诸多优点将体现出来,可以方便的得到极低温 (液氦) 或者低温 (液氮) 制冷器件.因此对 Peltier 效应和 Kelvin 第二关系式的深入研究不仅有利于对热电效应基本关系的进一步理解,更有望突破热电材料低温制冷的限制.

对各种异质结能带结构、界面性质与界面效应之间关系的综合研究有助于对 Peltier 效应的全面认识.物质两两接触形成的异质结构种类繁多,能带结构、界面结构丰富,目前科学家们对 Peltier 效应的研究主要集中在金属-金属接触、金属-半导体结中,而对其他类型的异质结 (比如 pn 结、半导体-超导体结等) 研究极少.另外在 Peltier 系数的理论推导中往往将界面视为理想突变界面,但是实际上异质结界面总是缓变的.在一些强电子耦合体系,界面电子的跃迁对 Peltier 效应的具体影响目前也未进行过深入研究.而且能带结构在外加电场、磁场作用下也会发生变化,比如大电压下异质结发生击穿等,这对 Peltier 效应的影响也需要进一步的研究.面对如此复杂的界面结构,充分考虑 Peltier 效应的非线性特征,对各种异质结能带结构、界面性质与界面效应之间关系进行综合研究,将有望迎来新的突破.

## 参考文献

- [1] Peltier J C A 1834 *Annales de Chimie et de Physique* **56** 371
- [2] Disalvo F J 1999 *Science* **285** 703
- [3] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [4] He W, Zhang G, Zhang X, Ji J, Li G, Zhao X 2015 *Appl. Energ.* **143** 1
- [5] Twaha S, Zhu J, Yan Y, Li B 2016 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **65** 698
- [6] He R, Schierning G, Nielsch K 2018 *Adv. Mater. Technol.* **3** 1700256
- [7] Chowdhury I, Prasher R, Lofgreen K, Chrysler G, Narasimhan S, Mahajan R, Koester D, Alley R, Venkatasubramanian R 2009 *Nat. nanotechnol.* **4** 235
- [8] Ibañez-Puy M, Bernejo-Busto J, Martín-Gómez C, Vidaurre-Arbizu M, Sacristán-Fernández J A 2017 *Appl. Energ.* **200** 303
- [9] Hou W, Nie X, Zhao W, Zhou H, Mu X, Zhu W, Zhang Q 2018 *Nano Energy* **50** 766
- [10] Caswell A E 1911 *Phys. Rev. (Series I)* **33** 379
- [11] Rötzer G, Lockwood L, Gil Z J L 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 750
- [12] Fukushima A, Kubota H, Yamamoto A, Suzuki Y, Yuasa S 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 08H706
- [13] Garrido J 2009 *J. Phys. Condens. Matter* **21** 155802
- [14] Garrido J, Casanovas A 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1990
- [15] Avery A D, Zink B L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 126602
- [16] Garrido J, Casanovas A 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 123517
- [17] Thomson W 1857 *P. Roy. Soc. Edimb.* 91
- [18] Callen H B 1948 *Phys. Rev.* **73** 1349

- [19] Ioffe A F 1957 *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch Limited) pp18–21
- [20] Heikes R R, Ure R W 1961 *Thermoelectricity: Science and Engineering* (New York-London: Interscience Publishers) pp40–42
- [21] Zebarjadi M, Esfarjani K, Shakouri A 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 122104
- [22] Whitney R S 2013 *Phys. Rev. B* **88** 064302
- [23] López R, Sánchez D 2013 *Phys. Rev. B* **88** 045129
- [24] Bogachek E N, Scherbakov A G, Landman U 1998 *Solid State Commun.* **108** 851
- [25] Drebuschak V A 2007 *J. Therm. Anal. Calorim.* **90** 289
- [26] Drebuschak V A 2008 *J. Therm. Anal. Calorim.* **91** 311
- [27] Onsager L 1931 *Phys. Rev.* **37** 405
- [28] Wang C, Chen S 2009 *J. Electron. Mater.* **38** 655
- [29] Straube H, Wagner J M, Breitenstein O 2009 *Appl. Phys. Lett.* **95** 052107
- [30] Jin W, Liu L, Yang T, Shen H, Zhu J, Xu W, Li S, Li Q, Chi L, Di C A, Zhu D 2018 *Nat. Commun.* **9** 3586
- [31] Titov O Y, Velazquez-Perez J E, Gurevich Y G 2015 *Int. J. Therm. Sci.* **92** 44
- [32] Apertet Y, Goupil C 2016 *Int. J. Therm. Sci.* **104** 225
- [33] Sánchez D, López R 2016 *C. R. Phys.* **17** 1060
- [34] Kulik I O 1994 *J. Phys. Condens. Matter* **6** 9737
- [35] Bogachek E N, Scherbakov A G, Landman U 1999 *Phys. Rev. B* **60** 11678
- [36] Çipiloğlu M A, Turgut S, Tomak M 2004 *Phys. Status Solidi B* **241** 2575
- [37] Zebarjadi M, Esfarjani K, Shakouri 2008 *8th Symposium on Thermoelectric Power Generation Held 2007 MRS Fall Meeting Boston, November 26–29, 2007* p427
- [38] Sadeghian R B, Bahk J-H, Bian Z, Shakouri A 2012 *J. Electron. Mater.* **41** 1370

# Peltier effect: From linear to nonlinear\*

Yang Zhen<sup>1)</sup> Zhu Can<sup>1)</sup> Ke Ya-Jiao<sup>2)</sup> He Xiong<sup>1)3)</sup> Luo Feng<sup>1)</sup>Wang Jian<sup>1)</sup> Wang Jia-Fu<sup>2)</sup> Sun Zhi-Gang<sup>1)†</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) (*Wuhan National High Magnetic Field Center, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China*)

( Received 2 November 2020; revised manuscript received 10 December 2020 )

## Abstract

Thermoelectric refrigeration technology is an environment-friendly refrigeration technology with broad application prospects. The Peltier effect plays a central role in the thermoelectric refrigeration process, however, the Peltier coefficient is difficult to measure. So in the actual application process, first, the Seebeck coefficient is usually obtained, and then the Peltier coefficient is achieved by the Kelvin's second relation indirectly. It should be noted that the Kelvin's second relation is obtained under linear conditions (Ohm's law, Fourier's law, etc.), while in practice, nonlinear current-voltage relationships (Schottky junction, pn junction, etc.) and nonlinear heat transport relations are common. And quantum effect plays a leading role in the nano-scaled region, then the Peltier effect must consider the influence of nonlinearity, and the applicability of the Kelvin's second relation must also be reconsidered. This paper first summarizes the theoretical derivation of Peltier coefficient and the Kelvin's second relation by different methods, then discusses the hypothetical conditions used in the derivation process, and points out that the Kelvin's second relation can be established only under the hypothetical linear conditions. Then, several experimental methods of determining the Peltier coefficient are summarized. It is found that there are still many problems encountered in the measurement of Peltier coefficient, and the Kelvin's second relation has not been proved accurately by practical experiments. Various side effects (Fourier effect, Thomson effect, Joule effect and Seebeck effect) in the measurement process affect the temperature distribution of the system directly or indirectly, making it difficult to measure Peltier heat. After that, the theoretical work of nonlinear Peltier effect is briefly introduced. In the process of thermal transport and electrical transport on a microscopic scale, quantum effect plays a leading role, and the nonlinear part of the Peltier coefficient gradually emerges. These studies show the cognition of researchers that the Peltier effect gradually changes from linear to nonlinear. The nonlinear Peltier effect not only exists objectively, but also is very important in the practical applications. However, the current research on the nonlinear Peltier effect is still at the theoretical level, and there is almost no experimental work. Finally, we discuss the research strategy and feasible research direction of Peltier effect under nonlinear conditions. An integrated study of the relationship among various heterojunction band structures, interface properties and interface effects is helpful in comprehensively understanding the Peltier effect. With the continuous improvement of experimental conditions and theoretical research, the study of nonlinear Peltier effect is expected to realize a new breakthrough.

**Keywords:** nonlinearity, Peltier effect, Kelvin's second relation, thermoelectric refrigeration

**PACS:** 84.60.Rb, 73.63.-b, 73.50.Fq, 44.10.+i

**DOI:** [10.7498/aps.70.20201826](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201826)

\* Project supported by National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2018YFE0111500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11574243, 11834012).

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