



UNIVERSITÄT REGENSBURG

Naturwissenschaftliche Fakultät II - **Physik**

Anleitung zum Anfängerpraktikum **B**

Versuch „*se*“: Seebergeffekt

2. Auflage 2019

Dr. Stephan Giglberger

Christoph Lange

Marten Scheuck

Inhaltsverzeichnis

<i>se.1</i>	Versuchsanleitung	3
<i>se.1.1</i>	Einführung	3
<i>se.1.2</i>	Lernziele	3
<i>se.1.3</i>	Elektrische Leitung im Festkörper	4
<i>se.1.4</i>	Vorbereitung	4
<i>se.1.5</i>	Mikroskopischer Hintergrund	8
<i>se.2</i>	Vorbereitung und Fragen	15
<i>se.3</i>	Versuchsdurchführung	15
<i>se.3.1</i>	Einleitung	15
<i>se.3.2</i>	Versuchsteil 1: Bestimmen der Thermospannung ausgewählter Materialkombinationen	17
<i>se.3.3</i>	Versuchsteil 2: Effizienz des Thermogenerators	17
<i>se.3.4</i>	Versuchsteil 3: elektrischer Wirkungsgrad	18
<i>se.3.5</i>	Versuchsteil 4: Das Peltier-Element als Wärme- und Kältemaschine	19

se.1 Versuchsanleitung

se.1.1 Einführung

Zu Beginn des 19. Jahrhunderts, im Jahre 1821, experimentierte Thomas Johann Seebeck mit elektrischen Anordnungen, die aus verschiedenen Metallen bestanden. Er bemerkte dabei, dass er mittels eines Temperaturunterschiedes an den Kontaktstellen eine Kompassnadel, welche sich unterhalb eines der Leiter befand, auslenken konnte.

Obwohl er zunächst glaubte, temperaturabhängigem Magnetismus auf der Spur zu sein, konnte er schließlich zeigen, dass es sich um eine Thermospannung und einen daraus resultierenden Thermostrom handelte, welcher an den Kontaktstellen der Metalle zustande kam. Temperaturgradienten innerhalb homogener Segmente der Metalle hingegen hatten keinen Einfluss auf den Strom. Mit dieser Entdeckung war ihm der erste experimentelle Beweis dieses Phänomens, welches zu seinen Ehren Seebeck-Effekt genannt wird, gelungen.

se.1.2 Lernziele

Dieser Praktikumsversuch zielt darauf ab Studierende an komplexe Themengebiete der Quantenmechanik und Halbleiter heranzuführen. Für diesen Versuch sollten Sie sich mit folgenden Begriffen vertraut machen:

- Zustandsdichte
- Bandmodell eines Festkörpers (Valenz, Leitungsband)
- Fermi-Verteilung
- Fermi-Niveau
- Chemisches Potential
- Thermospannung

Literatur

Es wird den Studierenden nahegelegt sich folgende Literatur zu diesem Themengebiet anzusehen und bei weiteren Fragen sich an den zuständigen Betreuer zu wenden.

- Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2, Elektromagnetismus, 8. Auflage, 1999, W. de Gruyter, Berlin.
- Ihr zuständiger Betreuer (aktuell josef.amler(at)physik.uni-regensburg.de)

se.1.3 Elektrische Leitung im Festkörper

Ausschlaggebend für die Leitfähigkeit eines Stoffes ist die Konzentration der darin enthaltenen freien Ladungsträger (z.B. Elektronen). Einzelne Atome besitzen diskrete Energieniveaus für die sie umgebenden Elektronen - nach dem Pauliprinzip dürfen aber keine zwei Elektronen denselben Quantenzustand besitzen d.h. eine Übereinstimmung in allen vier Quantenzahlen n (Hauptquantenzahl, Schale), Nebenquantenzahl l (Drehimpulsquantenzahl), Magnetische Quantenzahl m und Spinquantenzahl s ist verboten. In einem Festkörper (z.B. Gold, Kupfer) sind die Atome aber nicht isoliert, sondern in einem Gitterverbund vereint. Die Energieniveaus gleichartiger Elektronen sind daher dann nicht mehr eindeutig diskret, sondern in einem Energieband (Valenzband bzw. Leitungsband) verschmiert. Die Elektronen im Festkörper können nur Energien innerhalb dieser Bänder einnehmen, dazwischen liegt die sog. Verbotene Zone. Das Bänderschema (siehe Abb.1) stellt die Ladungsträgerkonzentration als Funktion der Energie und des Ortes dar. Elektrischer Strom (d.h. eine "Wanderung" von Ladungsträgern z.B. in x -Richtung unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes) kann aber in einem Festkörper nur dann fließen, wenn im (Leitungs-)Band unbesetzte Zustände existieren, die von den wandernden Elektronen eingenommen werden können. Ohne äußeren Einfluss (z.B. Temperatur, elektrisches Feld, ...) halten sich die Elektronen nur auf energetisch tieferliegenden Zuständen auf, die höheren sind unbesetzt. Die Besetzungsgrenze heißt FERMI-Energie E_F oder Fermi-Kante. Sie muss nicht zwangsläufig mit einem besetzbaren Energiezustand zusammenfallen, sondern ist ein rein mathematischer Wert, der eine maximale "Füllhöhe" einer "Elektronenflüssigkeit" angibt, falls Niveaus vorhanden sind. In einem Metall liegt diese Fermi-Energie im Leitungsband, das Leitungsband ist also (teilweise) besetzt, die Elektronen tragen zum Stromfluss bei. Im Halbleiter (z.B. Germanium, Silizium) liegen die Bänder energetisch einigermaßen nahe beieinander. So reicht eine gewisse Energiezufuhr von außen (z.B. thermische Anregung) bereits aus, damit Elektronen vom Valenzband ins Leitungsband "springen" können, um dort zum Stromfluss beizutragen. Das Elektron hinter lässt dabei im Valenzband ein Loch mit positiver Ladung - diese Löcher tragen ebenfalls zum Stromtransport bei (Man kann sich Löcherleitung am ehesten so vorstellen, dass das Elektron "links" des Loches in das Loch "fällt" und dabei selbst ein Loch hinter lässt. Auf diese Weise wandert das Loch von rechts nach links, also in die entgegengesetzte Richtung wie das Elektron.) Die Größe der Energielücke wird auch als Gap-Energie bezeichnet. Abb.1 c) zeigt das Bandschema eines Nichtleiters (Isolator). Hier ist die Energielücke so groß, dass sie nicht überwunden werden kann - das Leitungsband bleibt unbesetzt.

se.1.4 Vorbereitung

Zur Zeit seiner Entdeckung konnte Seebeck noch nicht auf ausgereifte physikalische Theorien zu Festkörpern und insbesondere nicht auf die Methoden der modernen Festkörper-Quantenmechanik

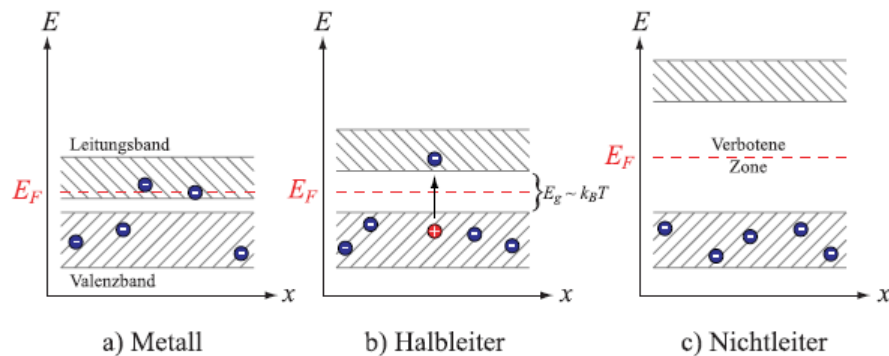


Abbildung se.1: Bänderschema eines a) Metalls, b) Halbleiters und c) Isolators. Die Fermienergie E_F gibt eine (mathematische) Besetzungsgrenze an.

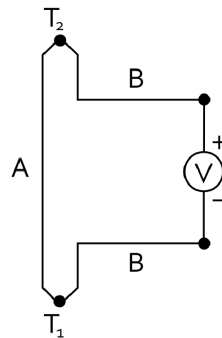


Abbildung se.2: Eine einfache Schaltung, an der sich der Seebeck-Effekt zeigt. An den Punkten T_1 und T_2 treffen sich die Materialien A und B des elektrischen Leiters.

zurückgreifen, sodass er nur eine phänomenologische Beschreibung der Thermokraft angeben konnte. Diese stellt einen linearen Zusammenhang zwischen der Thermospannung U_T und der Temperaturdifferenz fest:

$$U_T = (S_B - S_A)(T_h - T_c) \quad (\text{se.1})$$

Hierbei bezeichnen T_h und T_c die Temperatur der heißen bzw. der kalten Kontaktstelle und S_A und S_B die materialspezifischen Proportionalitätskonstanten, die sogenannten Seebeck-Koeffizienten. Die Defizite dieser rein phänomenologischen Beschreibung sind offensichtlich: Sie hat keinerlei Vorhersagekraft für die Thermospannung bei gegebenem Material, rechtfertigt nicht den linearen Zusammenhang und bringt kein Verständnis für das Zustandekommen der Thermospannung auf mikroskopischer Ebene. Insbesondere Letzteres ist erst mit einer quantenmechanischen Band-Theorie der Metalle möglich und soll hier im Folgenden kurz skizziert werden. Obwohl der Seebeck-Effekt historisch mit den Thermospannungen eines Elementes aus mehreren Materialien verknüpft ist, tritt der Effekt nicht nur an Kontaktstellen, sondern auch innerhalb von homogenen Materialien auf. Oft wird der Seebeck-Effekt als Folge von Thermodiffusionsströmen erklärt, bei denen innerhalb eines homo-

Metals	Seebeck Coefficient
	$\mu\text{V}/\text{K}$
Antimony	47
Nichrome	25
Molybdenum	10
Cadmium	7.5
Tungsten	7.5
Gold	6.5
Silver	6.5
Copper	6.5
Rhodium	6.0
Tantalum	4.5
Lead	4.0
Aluminum	3.5
Carbon	3.0
Mercury	0.6
Platinum	0
Sodium	-2.0
Potassium	-9.0
Nickel	-15
Constantan	-35
Bismuth	-72

Type	Couples	Seebeck Coefficient
		$\mu\text{V}/\text{K}$
E	Chromel-Constantan	60
J	Iron-Constantan	51
T	Copper-Constantan	40
K	Chromel-Alumel	40
N	Nicrosil-Nisil	38
S	Pt (10% Rh)-Pt	11
B	Pt (30% Rh)-Pt (6% Rh)	8
R	Pt (13% Rh)-Pt	12

Abbildung se.3: Eine einfache Schaltung, an der sich der Seebeck-Effekt zeigt. An den Punkten T_1 und T_2 treffen sich die Materialien A und B des elektrischen Leiters.

genen Materials Ladungsträger durch einen Temperaturgradienten verschiedene kinetische Energien und damit Geschwindigkeiten aufweisen, welche eine Diffusion hervorrufen. Dies führt zu einem makroskopischen Elektronenstrom, welcher entgegen des Temperaturgradienten gerichtet ist, also vom heißen zum kalten Bereich des Materials ausgerichtet ist. Eine präzisere, quantenmechanische Betrachtung zeigt, dass sich bei einer gegebenen Temperatur eine der Fermi-Statistik gehorchende Verteilung der Ladungsträger innerhalb des Leitungsbandes des Materials ergibt. Je nach Energie weisen die entsprechenden Bandabschnitte hauptsächlich aufgrund der Bandkrümmung verschiedene Mobilitäten auf, d.h., die Ladungsträger werden in einem hypothetischen externen Feld verschieden stark beschleunigt. Dies führt zu dem obengenannten, klassisch erklärten Diffusionsstrom.

Zusätzlich zum Diffusionsstrom im homogenen Leitersegment baut sich auch an einer Kontaktstelle zu einem anderen Material eine Thermospannung auf, welche nur rein quantenmechanisch zu verstehen ist, und wodurch es in jedem Messaufbau zwingend erforderlich ist, eine Kombination aus zwei Materialien mit zwei Kontaktstellen zu untersuchen, um den Seebeck-Koeffizienten isoliert von Kontaktphänomenen zu vermessen.

Mikroskopisch führt die Temperatur an der Kontaktstelle der Metalle zu einem Potentialgradienten, welcher eine Thermokraft auf die freien Ladungsträger im Metall zur Folge hat. Diese wiederum

führt auch hier zu einem Strom, welcher sich im Fall eines offenen Stromkreises als Spannungsunterschied an den Kontaktenden auswirkt, bis der Strom zum Erliegen kommt. Die Beschreibung eines entsprechenden Stromkreises lautet:

$$J = \sigma(-\nabla U + E_{emf}) \quad (se.2)$$

Hierbei bezeichnet σ die Leitfähigkeit des Materials, ∇U den Gradienten des elektrischen Potentials, und E_{emf} die elektromotorische Kraft, welche sich aus dem Seebeck-Koeffizienten S und dem Temperaturgradienten ∇T zusammensetzt:

$$E_{emf} = -S\nabla T \quad (se.3)$$

Im Gleichgewichtsfall ohne Ströme ($J = 0$) ergibt sich wieder der obige Zusammenhang.

Der Prozess ist thermodynamisch vollständig reversibel, also entropieneutral. Seine Umkehrung manifestiert sich darin, dass ein durch die Kontaktstelle geleiteter elektrischer Strom zu einem Temperaturgradienten führt. Dieser Effekt wird *Peltier-Effekt* genannt. Hierbei entsteht an der Kontaktstelle eine Wärmemenge

$$\dot{Q} = J(\Pi_A - \Pi_B), \quad (se.4)$$

wobei J den Strom und Π_A bzw. Π_B die Peltier-Koeffizienten der beiden Materialien bezeichnen. Sie sind über $\frac{\Pi}{T} = S$ mit dem Seebeck-Koeffizienten verknüpft.

se.1.5 Mikroskopischer Hintergrund

Im Bandmodell des Festkörpers steht den Elektronen ein quasi-Kontinuum an Energiezuständen zur Verfügung, welches sie von niedrigen Energien her aufsteigend besetzen. Da es sich bei Elektronen um Fermionen handelt, darf aufgrund des Pauli-Prinzips kein Zustand doppelt besetzt werden, beziehungsweise keine zwei Elektronen dürfen in allen Quantenzahlen identisch sein. Man beachte, dass der Elektronenspin oft zu einem Faktor 2 in der Zustandszahl führt, denn falls sich die Energie zweier Zustände, die sich nur durch den Spin unterscheiden, identisch ist, liegt eine entsprechende Entartung vor. Die höchste Energie, die von Elektronen besetzt wird, nennt man am absoluten Temperaturnullpunkt die Fermi-Energie E_F . Sie markiert den Übergang von vollständig besetzten Energieniveaus mit $E < E_F$ zu gänzlich leeren Energieniveaus mit $E > E_F$. Die Fermi-Energie ist bei endlicher Temperatur nicht scharf definiert, sondern gemäß der Fermi-Dirac-Verteilung über ein Energie-Intervall der Breite k_B ausgeschmiert, wobei k_B die Boltzmann-Konstante bezeichnet. Bei endlichen Temperaturen spricht man daher vom Fermi-Niveau bzw. dem chemischen Potential μ , bei dem die Besetzungswahrscheinlichkeit den Wert 0,5 annimmt. Diese Größe bezeichnet zusätzlich genau die Energie, die erforderlich ist, um einem gegebenen System von Elektronen ein weiteres Elektron hinzuzufügen. Bänder in Festkörpern entstehen durch Hybridisierung der atomaren Energiezustände, wenn die den Festkörper aufbauenden Atome in einem Gedankenexperiment zu einem Festkörper zusammengefügt werden. Die Energiebänder erstrecken sich daher über einen ganzen Bereich von Energien, ein Band. Ihre Struktur und Form wird durch die Zustandsdichte $D(E)$ charakterisiert, welche angibt, wie viele Einzelzustände $D(E)dE$ sich in einem bestimmten Energieintervall dE pro Volumeneinheit befinden. Diese Zustandsdichte $D(E)$ weist in der Regel in der Nähe der Bandkanten, also der niedrigsten bzw. höchsten Energie des Bandes, eine wurzelförmige Abhängigkeit von der Energie auf (Figure se.4). In

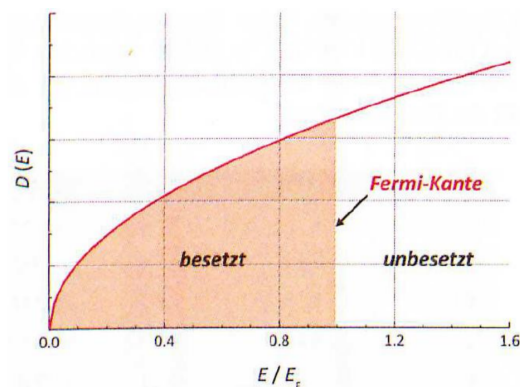


Abbildung se.4: Zustandsdichte $D(E)$ eines parabolischen Energiebandes als Funktion der Energie, normiert auf die Fermienergie E_F . Am absoluten Temperaturnullpunkt sind alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt und alle darüber unbesetzt, und es gilt $E_F = \mu$.

der Abbildung ist die Besetzung des Bandes durch Elektronen durch die rötliche Schattierung angedeutet, welche bis zur Fermi-Kante reicht. Darüber befinden sich weitere Zustände, welche aber nicht

besetzt sind. In typischen metallischen Festkörpern liegt die Fermi-Energie sehr weit oberhalb der Bandkanten. Werte von E_F von einigen Elektronenvolt sind typisch. Die Breite der Fermi-Kante ist folglich bei Raumtemperatur T_R , $k_B T_R \sim 25 \text{ meV}$, sehr klein relativ zur gesamten Spanne an Energien, über die das Band besetzt ist. In Abb. 2 ist die Besetzung eines Bandes bei endlicher Temperatur gezeigt (blaue Kurve). Man erkennt, dass eine Besetzung der Zustände oberhalb des chemischen Potentials auf Kosten der Besetzung unterhalb erfolgt. Aufgrund der scheinbaren Symmetrie der Beset-

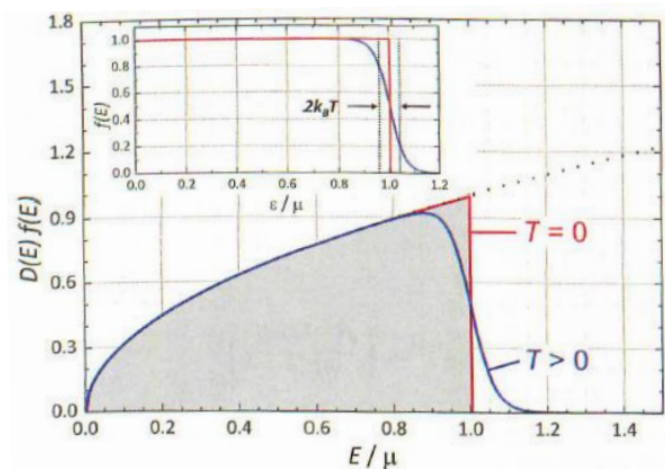


Abbildung se.5: Änderung der Fermi-Kante bei unterschiedlichen Temperaturen. Es existiert eine theoretische harsche Kante beim absoluten Temperaturnullpunkt. Diese wird ein weicherer Übergang bei reellen Temperaturen über 0 K. Die Breite der Ausschmierung der Fermi-Verteilung hat die Größenordnung $k_B T$ und ist damit proportional zur Temperatur.

zung bzw. Nichtbesetzung im Bereich des Fermi-Niveaus könnte man annehmen, dass eine Erhöhung der Temperatur das Fermi-Niveau nicht beeinflusst. Dies ist in erster Näherung auch der Fall. Tatsächlich jedoch ist die Gesamtzahl der Zustände in einem Energieintervall dE direkt unterhalb des Fermi-Niveaus aufgrund der Form der Zustandsdichte leicht geringer als im gleichen Energieintervall direkt oberhalb des Fermi-Niveaus. Durch diese asymmetrische Gewichtung wäre die Teilchenzahl nicht erhalten, wenn man das Fermi-Niveau konstant hielte und gleichzeitig die Temperatur variieren würde. Es findet daher eine leichte Absenkung des Fermi-Niveaus mit der Temperatur statt (Abb. 3). Diese Betrachtung gilt für quadratische Bänder, für welche sich der folgende Zusammenhang ergibt:

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (\text{se.5})$$

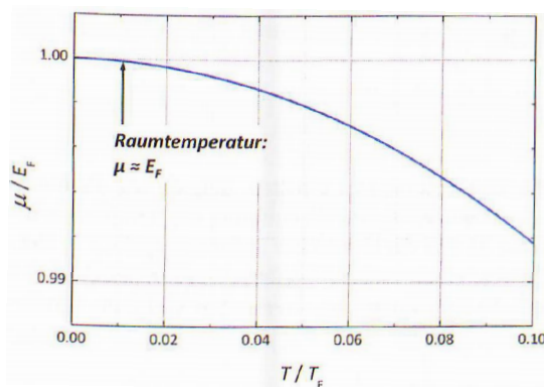


Abbildung se.6: Verlauf des chemischen Potentials μ , d.h. des Fermi-Niveaus, mit der Temperatur. Nur am absolutem Temperaturnullpunkt gilt, $E_F = \mu$.

Leitfähigkeit eines Metalls im einfachen Bändermodell

Für das Verständnis des Seebeck-Effektes betrachten wir noch die Situation, bei der am Leiter ein elektrisches Feld anliegt. Klassisch betrachtet beschleunigt das elektrische Feld die Elektronen, sodass sich ein Strom ausbildet. Auch in der quantenmechanischen Bandmodellbetrachtung des Festkörpers lässt sich die Ausbildung eines Stromes verstehen. Hierzu muss man jedoch untersuchen, welchen Einfluss die Besetzung der Bänder auf die Transporteigenschaften hat. Zunächst stellen wir fest, dass die Geschwindigkeit eines Elektrons mit seinem Kristallimpuls k verknüpft ist, welcher äquivalent zum Impuls p des freien Elektrons ist, jedoch sämtliche Wechselwirkungen im Festkörper berücksichtigt. Die Energie eines Elektrons im Kristall hängt gemäß der Bandstruktur, also der Form der Energiebänder, von seinem Kristallimpuls ab: $E = E(k)$. Im einfachsten Fall, wie oben betrachtet, liegen quadratische Bänder vor und die Dispersion lässt sich schreiben als $E \sim k^2$, genau wie beim freien Elektron. Man beachte an dieser Stelle, dass die Proportionalitätskonstante nicht die gleiche ist wie im Fall freier Elektronen; tatsächlich weisen Elektronen in Metallen eine effektive Masse auf, welche wiederum die Wechselwirkungen im Kristallfeld berücksichtigt.

Die Geschwindigkeit eines Kristallelektrons ist direkt mit seinem Kristallimpuls verknüpft. Ohne elektrisches Feld findet sich in einem voll besetzten Band aus Symmetriegründen zu jedem besetzten Zustand bei einem beliebigen Kristallimpuls k ein ebenso besetzter Zustand bei $-k$. Dementsprechend weist zwar jedes Elektron einen individuellen Impuls auf, die Nettogeschwindigkeit aller Elektronen hebt sich aber gegenseitig auf, sodass erwartungsgemäß kein Strom fließt. Für ein nicht-verschwindendes externes elektrisches Feld bleibt diese Situation für alle Elektronen weit unterhalb des Fermi-Niveaus erhalten. Lediglich in der Nähe der Fermi-Kante befinden sich unbesetzte Zustände, in welche Elektronen durch Wechselwirkung mit dem externen elektrischen Feld streuen können. Nur hier kann ein Ungleichgewicht in der Besetzung derart erfolgen, dass in der Summe ein nicht-

verschwindender Nettoimpuls zustande kommt. Nur die Elektronen direkt in der energetischen Umgebung der Fermi-Kante tragen folglich zum Stromtransport bei.

Wir halten fest, dass in gleichgewichtsnahen Situationen die Gesamtzahl aller Elektronen in einem Metall durch sehr wenige statistische Parameter wie die Temperatur und das Fermi-Niveau beschrieben werden kann.

Kontakt zweier Materialien

Bringt man zwei Materialien (Metalle) A und B in Kontakt, so kommt es zu einer relativen Ausrichtung der Energiebänder zueinander, welche von der Bandstruktur der Materialien abhängt. Das Referenzniveau bildet hierbei das Vakuumniveau, definiert durch die Austrittsarbeit aus dem jeweiligen Material. Beim Kontakt der Metalle definiert es, wie sehr sich die energetische Lage der Fermi-Kante, welche in A und B relativ zum Vakuumniveau deutlich unterschiedlich sein kann, unterscheidet (Abb. 4, links). Man beachte, dass die Abbildung die Lage des Fermi-Niveaus als Funktion einer eindimensionalen Ortskoordinate, entlang derer der Metallkontakt aufgebaut wird, zeigt. Im hypothetischen Moment des Kontaktes sind die Elektronen an der Kontaktstelle folglich einem Potentialunterschied ausgesetzt. Es entsteht ein Strom, der so lange Elektronen von Material B nach A transferiert, bis sich dort durch den Elektronenüberschuss ein Gegenfeld aufgebaut hat, welches die Potentiale wieder ausgleicht (rechte Abbildung). Dies führt allerdings zu einer Verschiebung der Bandunterkanten, sodass sich eine Spannungsdifferenz, die Kontaktspannung, ausbildet, welche makroskopisch in Erscheinung tritt und ermittelt werden kann.

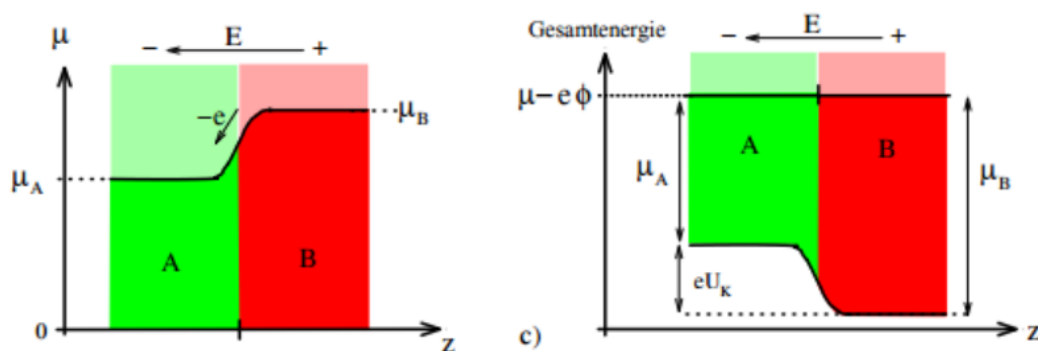


Abbildung se.7: Verlauf des Fermi-Niveaus in den Metallen im hypothetischen Moment des Kontaktes (links). Die unterschiedlichen Austrittsarbeiten führen zu einer ungleichen Ausrichtung der Fermi-Niveaus, wodurch ein Potentialgradient entsteht. In der rechten Teilabbildung ist die Gleichgewichtssituation gezeigt, bei der der Potentialunterschied durch einen Kompensationsstrom von Ladungsträgern ausbalanciert wurde.

Dieser Vorgang wird allgemein mithilfe der Boltzmann'schen Transportgleichung beschrieben, welche den Strom j , die Leitfähigkeit σ , die Thermokraft Q , die Temperatur T und das chemische Potential μ mit dem elektrischen Feld E verbindet:

$$E = \frac{j}{\sigma} + Q \frac{dT}{dz} - \frac{1}{e} \frac{d\mu}{dz} \quad (\text{se.6})$$

Die Höhe der Kontaktspannung schließlich hängt über die Temperaturabhängigkeit der chemischen Potentiale der Materialien auch von der Temperatur der Kontaktstelle ab. Genau diese Temperaturabhängigkeit wird im vorliegenden Versuch untersucht.

Spannungen im homogenen Leitersegment

Setzt man einen homogenen Leiter einem Temperaturgefälle aus und misst die entstehende Spannung, so stellt man fest, dass sich die Ladungsträger vermehrt an dessen kaltem Ende ansammeln. Die Diffusionsrichtung der Teilchen, die sich aus dem Temperaturgradienten ergibt, beruht auf der thermischen Energie der Ladungsträger. Betrachtet man diese als klassische Teilchen, so ist es möglich aus einer höheren Energie auf eine höhere mittlere Geschwindigkeit zu schließen. Wie auch Abb. 5 veranschaulicht ist daher für einen Leiter, der in infinitesimal kleine Volumenelemente unterteilt wird, in jedem dieser Elemente die Geschwindigkeit der Teilchen, die von der warmen Seite kommen, im Mittel höher als die Geschwindigkeit der Teilchen vom kalten Ende. Fasst man die mittleren Geschwindigkeiten zu einem Vektor zusammen, so hat dieser den Betrag und zeigt vom warmen zum kalten Ende. Auch hier findet wie bei obiger Betrachtung wieder der Aufbau eines Gegenpotentials statt, welches den Stromfluss im Gleichgewichtsfall zum Erliegen bringt und eine Spannung zwischen warmem und kalten Leiterende zur Folge hat. Eine Analyse der Transportgleichung für diesen Fall

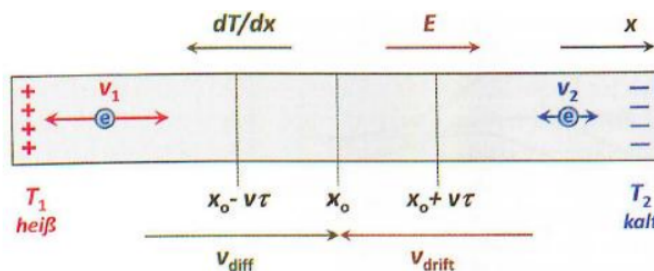


Abbildung se.8: Thermodiffusionsstrom in einem homogenen Leitersegment.

ergibt

$$Q = -\frac{\pi^2 k_B T}{2e T_F}, \quad (\text{se.7})$$

wobei T_F die Fermi-Temperatur, also $T_F = \frac{E_F}{k_B}$ bezeichnet. Diese Betrachtung ergibt also einen linearen Zusammenhang zwischen Thermokraft und Temperatur.

Spannungsverlauf am Seebeck-Element

Im Folgenden wenden wir obige Betrachtungen auf ein reales Seebeck-Element an (Abb. 6). Dieses ist so konstruiert, dass sich die reine Kontaktspannung zwischen den Materialien in einer Serienschaltung zweimalig ergibt, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen, sodass sie komplett entfällt. Es verbleibt die reine durch den Temperaturunterschied $T_2 - T_1$ hervorgerufene Spannung, welche sich leicht messtechnisch erfassen lässt.

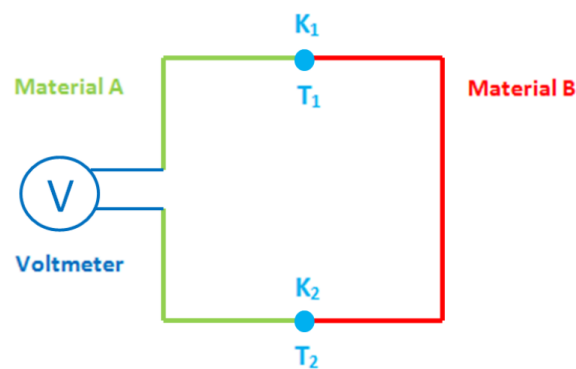


Abbildung se.9: Seebeck-Element. Die symmetrische Anordnung erlaubt es, die Kontaktspannungen zu eliminieren und auch den Einfluss des Temperaturgradienten auf das chemische Potential innerhalb homogener Leitersegmente.

Aus den obigen theoretischen Überlegungen lässt sich die Gesamtspannung wie folgt berechnen:

In Material A	$-Q_A(T_2 - T_1) + \frac{1}{e} [\mu_A(T_2) - \mu_A(T_1)]$
Kontaktstelle K_1	$-\frac{1}{e} [\mu_B(T_1) - \mu_A(T_1)]$
In Material B	$+Q_B(T_2 - T_1) - \frac{1}{e} [\mu_B(T_2) - \mu_B(T_1)]$
Kontaktstelle K_2	$+\frac{1}{e} [\mu_B(T_2) - \mu_A(T_2)]$

Die gesamte Thermospannung ist die Summe all dieser Teilspannungen. Es zeigt sich, dass sich alle Teilspannungen, welche vom chemischen Potential abhängen, gegenseitig aufheben. Dieser Umstand ist letztlich eine Konsequenz daraus, dass entlang des gesamten Strompfades zwar ein Temperaturgradient existiert, dieser im Integral jedoch verschwindet, da die beiden Anschlusspunkte am Voltmeter die gleiche Temperatur aufweisen. Es verbleibt somit der Term

$$U = (Q_B - Q_A)(T_2 - T_1). \quad (\text{se.8})$$

Zusammenfassend betrachten wir die Potentiale entlang des Thermoelementes für den stromlosen Fall (offene Kontaktenden, Spannungsmessung) und den Kurzschlussfall. In Abb. 7 ist das Potential als Funktion der Wegstrecke entlang des Thermoelementes aufgetragen. Man erkennt deutlich den Potentialsprung an den Kontaktstellen A|B und B|A, welcher durch die Kontaktspannungen zustande kommt. In den homogenen Leitersegmenten variiert das Potential durch den Temperaturgradienten sehr viel langsamer. Die durchgezogene Linie zeigt das Verhalten im Kurzschlussfall, bei dem die Potentiale am Anfang und Ende des Thermoelementes identisch sein müssen. Die gestrichelte Linie lässt erkennen, wie sich bei offenen Kontaktenden eine Netto-Thermospannung aufbaut.

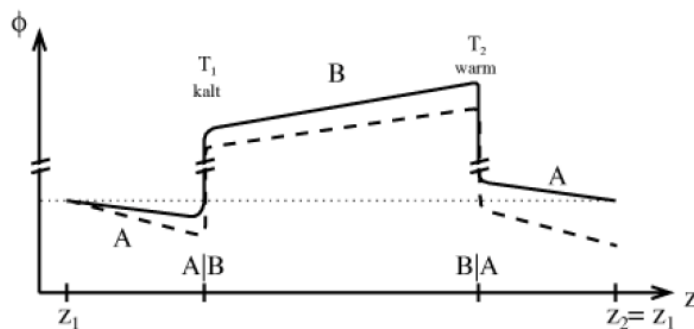


Abbildung se.10: Verlauf des Potentials entlang des Seebeck-Elements bei Kurzschluss (durchgezogene Linie) und offenen Enden (gestrichelte Linie).

se.2 Vorbereitung und Fragen

1. Erklären Sie die Begriffe Fermi-Energie und chemisches Potential in eigenen Worten
2. Erläutern Sie, was im hypothetischen Moment des Kontaktes zweier Metalle passiert. Gehen Sie auf die chemischen Potentiale, das Vakuum-Niveau, sowie eventuelle Ströme ein.
3. Erklären Sie, welcher Mechanismus in einem homogenen Leiter mit einem Temperaturgradienten zur Thermospannung bzw. zum Thermostrom führt.
4. Erklären Sie den Peltier-Effekt und dessen Funktionsweise, wie hängt dieser mit dem Seebeck-Effekt zusammen?
5. Warum werden die einzelnen Elemente eines Peltier-Elements in der Regel in Reihe geschaltet?
6. Was begrenzt die Effizienz eines Peltier-Elementes?
7. Welche Anwendungen des Seebeck- bzw. des Peltier-Effektes kennen Sie?
8. Nennen Sie 4 typische Thermoelementpaare, ihre thermische Reichweite und jeweils ein sinnvolles Anwendungsgebiet

Bei Fragen wenden Sie sich an Ihren Betreuer

se.3 Versuchsdurchführung

se.3.1 Einleitung

Im Versuch sollen Sie die Thermospannungen an selbst hergestellten Thermoelementen bei verschiedenen Temperaturen messen. Machen Sie sich mit der zur Verfügung stehenden Ausstattung vertraut. Hierzu gehören insbesondere der Thermostat mit Heizer, die Wasserbäder, die Peltier-Elemente, die Thermometer und die elektrischen Messgeräte und Vorverstärker.

Sicherheitshinweise:

Studieren und beachten Sie die folgenden Sicherheitshinweise ausgiebig, um Gefahren für Sie und Ihre Versuchspartner auszuschließen, und um Beschädigungen an den Versuchsaufbauten zu vermeiden. Sie dürfen den Versuch nur dann durchführen, wenn Sie diese Regeln nachvollzogen haben.

Achten Sie beim Protokoll auf genügend Skizzen zur Übersichtlichkeit und Verständlichkeit!

- Nehmen Sie den Aufbau nur dann in Betrieb, wenn Sie die unten beschriebenen Gefahrenquellen ausgeschlossen haben. Das Experiment sollte immer vollständig aufgebaut und dann erst in Betrieb genommen werden. Erweitern bzw. vervollständigen Sie keinen Aufbau, bei dem noch

eine der Komponenten wie Heizgerät mit Pumpe, Netzgeräte, Messgeräte, Messverstärker oder Ähnliches angeschaltet ist!

- Trennen Sie den elektrischen Versuchsaufbau so gut wie möglich vom Wasserbad ab. Sorgen Sie dafür, dass sämtliche Netzgeräte, Messgeräte und sonstige elektrische Geräte keinen direkten Kontakt mit dem Wasserbad oder ggf. versehentlich verspritztem Wasser haben. Die selbstgebauten Thermoelemente sowie die Peltier-Anordnung, welche allesamt mit Kleinspannungen betrieben bzw. gemessen werden, bilden hier eine Ausnahme.
- Sorgen Sie für einen sicheren Stand des Wasserbeckens. Heizen Sie das Wasser nicht über 70° auf und machen Sie sich klar, dass auch diese Temperatur bereits zu Verbrühungen führen kann.
- Vergewissern Sie sich eines sicheren Sitzes aller wasserführenden Schläuche. Die Pumpe des Heizgerätes entwickelt einen nicht unerheblichen Druck, welcher nicht festsitzende Schläuche losreißen kann, wodurch heißes Wasser unkontrolliert herumspritzen kann. Besondere Vorsicht ist auch bei den Kaltwasseranschlüssen erforderlich, die einen erheblichen Druck entwickeln können. Reduzieren Sie die Durchflussrate auf das nötige Minimum, welches in den entsprechenden Versuchsteilen noch eine gute Kühlung gewährleistet.
- Betreiben Sie das Heizgerät immer nur im Wasserbad, wobei der Wasserspiegel mindestens 1cm über den Heizwendeln stehen muss, und mit vollständigem, geschlossenem Wasserkreislauf. Nach dem Einschalten beginnt das Gerät sofort mit dem Pumpen.
- Verlegen Sie die Mess- und Versorgungsleitungen so, dass Sie diese bei der Versuchsdurchführung nicht unbeabsichtigt bewegen können. Insbesondere sollte der Verlauf aller stromführenden Leitungen auf einen Blick klar erkennbar sein. Vermeiden Sie also Kabelsalat.
- Betreiben Sie das Peltier-Element nur mit Strömen < 6 Ampere. Stellen Sie beim Betrieb sicher, dass stets ausreichende Wärmeabfuhr gewährleistet ist, d.h., dass die (Durchfluss-) Küvetten stets mit Wasser befüllt sind.

se.3.2 Versuchsteil 1: Bestimmen der Thermospannung ausgewählter Materialkombinationen

Hinweis: Sie können die Versuchsteile 1 und 2 kombinieren und parallel durchführen, um Zeit zu sparen, da sie das Wasserbad dann nur einmal hochheizen müssen.

Fertigen Sie drei Thermoelemente aus verschiedenen Materialkombinationen an. Verbinden Sie die offenen Enden mit dem Digitalvoltmeter und erwärmen Sie testweise eine der beiden Kontaktstellen mit dem Haartrockner. Schätzen Sie so ab, welche Kombination die größte Spannung erwarten lässt. Bringen Sie dazu die Kontaktstellen des empfindlichsten Thermoelement in jeweils in jeweils ein. Installieren Sie in jedem Wasserbad ein Thermometer direkt in der Nähe der Kontaktstellen. Heizen Sie nun eines der beiden Wasserbäder.

Notieren Sie nun im Folgenden tupelweise die beiden Temperaturen der beiden Kontaktstellen sowie die Thermospannung. Führen Sie diese Messungen von Raumtemperatur bis zu einer Endtemperatur von max. 70° durch. Messen Sie dabei sooft, wie es Ihnen sinnvoll erscheint. Bedenken Sie, dass es für eine gute Statistik sinnvoll ist, möglichst viele Messwerte zu ermitteln, soweit diese voneinander unabhängig bleiben. Dazu sollte der zeitliche Abstand zwischen zwei Messwerten deutlich größer sein als die Zeit, die Sie benötigen, einen Satz von Messwerten zu erfassen. Zielen Sie darauf ab, mindestens je 2° Temperaturänderung einen Messwert zu erfassen, sodass Sie mindestens 25 Messwerte ermitteln.

Auswertung: Tragen Sie die Spannungswerte als Funktion der Temperaturdifferenz auf. Ermitteln sie per linearer Regression die Proportionalitätskonstante für das Thermoelement. Ermitteln Sie außerdem einen groben Wert für die Proportionalitätskonstante der übrigen Thermoelemente, indem sie bei der Abschließenden Temperatur Temperaturdifferenz und Spannung messen und eine gerade an den Ursprung anlegen.

se.3.3 Versuchsteil 2: Effizienz des Thermogenerators

In diesem Versuchsteil soll der Seebeck-Effekt in einem Thermogenerator untersucht werden. Bei diesem Element handelt es sich um eine serielle Verschaltung vieler einzelner Seebeck-Elemente (Abb. 8), um eine höhere Gesamtspannung zu erzielen. Zusätzlich kommen statt metallischer Elemente Halbleiterverbindungen zum Einsatz, deren Seebeck-Koeffizienten deutlich über denen von Metallen liegt. Installieren Sie dieses Element so, dass es einseitig durch den Warmwasserkreislauf beheizt und auf der anderen Seite mit Leitungswasser gekühlt wird. Installieren Sie zusätzlich die beiden Thermometer in den dafür vorgesehenen Öffnungen (Abb. 9, „1“), um beide Reservoir-Temperaturen direkt messen zu können. Sorgen Sie mittels der Wärmeleitpaste für guten Wärmekontakt zwischen Ther-

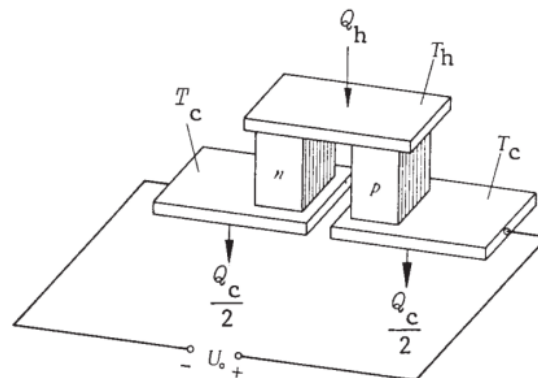


Abbildung se.11: Schema eines Einzelelementes in einem Thermogenerator bzw. Peltier-Element.

momenter und Metallelement. Vorsicht im Umgang mit den Thermometern, da diese leicht brechen. Nehmen Sie Wertepaare bei verschiedenen Temperaturdifferenzen auf für

- Kurzschlussstrom - Temperaturdifferenz (externer Widerstand= 0Ω)
- Leerlaufspannung - Temperaturdifferenz(externer Widerstand= ∞)
- Messen Sie bei konstanter Temperaturdifferenz (Notieren!) mit Hilfe des Variablen Widerstandes Strom (durch den Widerstand) - Spannung (am Widerstand) Paare auf. Sie arbeiten hier mit kleinen Widerständen. Was ist also sinnvoller: Strom- oder Spannungsfehler Messung?

Ermitteln Sie aus a) und b) die jeweiligen Proportionalitätskonstanten. Wie hoch sind die Seebeck-Koeffizienten für den Thermogenerator? Beachten Sie hierbei, dass der Thermogenerator aus 142 in Reihe verschalteten Paaren, wie in Abb. 8 gezeigt, besteht.

Bestimmen Sie aus der UI Kennlinie aus c) den Innenwiderstand des Peltierelements. Bei diesem Widerstand hat es den höchsten Wirkungsgrad. (Wer fleißig ist kann sich mal die Herleitung hierfür überlegen.) Stellen Sie nun den verstellbaren Widerstand auf den Innenwiderstand. Lassen Sie den Wasserfluss auf beiden Seiten Vorerst bestehen.

se.3.4 Versuchsteil 3: elektrischer Wirkungsgrad

Um den elektrischen Wirkungsgrad des Peltierelements zu ermitteln, muss bestimmt werden, wie groß die Elektrische Leistung, die am Widerstand abfällt im Vergleich zur thermischen Leistung ist, welche dem Abkühlen des wärmeren Bades entspricht. Während ersterer sich direkt aus $U \cdot I$ errechnen lässt, ist muss für zweiten die im Wasser gespeicherte Wärmeenergie in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden. In den Wasserbädern sind $804 J/K$ gespeichert.

Für das folgende müssen gleichzeitig fünf Werte notiert werden: Temperatur im kalten, Temperatur im warmen, Strom, Spannung und verstrichene Zeit. Teilen Sie sich die Arbeit effizient auf. Insbesondere zu Beginn der Messung müssen die Punkte in geringen zeitlichen Abständen aufgenommen

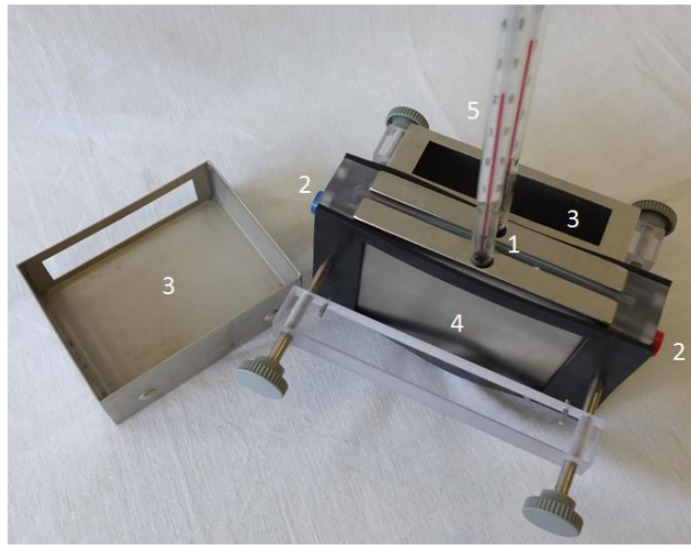


Abbildung se.12: Foto des Thermoelements. 1: Öffnung für Thermometer. 2: Thermoelement. 3: Metallküvette für Wasserbad. 4: Wärmekontaktfläche zwischen Küvette und Thermoelement. 5: Thermometer.

werden.

Drehen Sie nur den Warmwasserfluss dann ab und protokollieren Sie den Temperaturverlauf und die elektrische Leistung bei einer externen elektrischen Beschaltung derart, dass die maximale elektrische Leistung abgegeben wird. Schätzen Sie ab, welchen Wirkungsgrad der Thermogenerator erbringt, welchen Bruchteil des Wärmeflusses er also in elektrische Leistung umsetzt.

se.3.5 Versuchsteil 4: Das Peltier-Element als Wärme- und Kältemaschine

Im letzten Versuchsteil starten Sie mit dem Aufbau aus dem vorigen Versuchsteil, jedoch mit gleichwarmem Wasser in beiden Küvetten, ohne Durchflussbetrieb. Beschalten Sie das Thermoelement nun mit einer Stromquelle, sodass es als Wärmepumpe fungiert.

Die Küvetten müssen stets mit Wasser gefüllt sein. Arbeiten Sie bei 2A und notieren sie die zugehörige Spannung.

Protokollieren Sie die Temperatur der beiden Wasserbäder als Funktion der Zeit und vergewissern Sie sich, dass die abgegebene elektrische Leistung konstant bleibt. Führen Sie das Protokoll solange, bis ein deutlicher Temperaturunterschied in den beiden Küvetten zu beobachten ist.

Auswertung: Schätzen Sie über die Temperaturerhöhung und die Wärmekapazitäten die thermischen Energiemengen ab, die jeweils dem einen Wasserbad entnommen und dem anderen zugeführt wurden.

Bestimmen Sie so eine Kühl und eine Heizleistung. Vergleichen Sie diese jeweils mit der elektrischen Leistung und ermitteln sie die jeweiligen Effizienzen als Quotienten.