

Термoeлектрични ефекти

Контактна потенциална разлика

В края на 18 в. италианският учен А. Волта е установил, че при осъществяване на контакт между два различни метала, възниква потенциална разлика, наречена контактна потенциална разлика. На базата на това явление той конструирал източник на ЕДН (волтов стълб), чийто принцип е в основата и на съвременните батерии. Той е подредил металите в т.нар. ред на Волта – Al, Zn, Sn, Pb, Sb, Bi, Hg, Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd. В тази последователност, при допиране на два различни метала, този, който се намира в ляво от другия в реда на Волта, се зарежда положително. Стойността на контактната потенциална разлика за различни двойки метали варира от няколко милivolта до няколко волта.

А. Волта е установил експериментално два закона: 1) контактната потенциална разлика зависи само от химичния състав и температурата на допиращите се метали; 2) контактната потенциална разлика между два последователно свързани разнородни метали, поставени при една и съща температура, не зависи от химичния състав на междинните (свързващите) проводници и е равна на потенциалната разлика, която възниква при непосредственото им допиране.

Законите на Волта могат да бъдат обяснени качествено на базата на класическата електронна теория за металите. При допиране на два метала с различни отделителни работи A_1 и A_2 (напр. $A_2 > A_1$) електроните, при достигане на граничната повърхност, преминават по-лесно от метала с по-малка отделителна работа (в случая това е металът 1) към метала с по-голяма отделителна работа. Затова металът 1 се зарежда положително, а металът 2 – отрицателно. Ако концентрациите на електроните в двата метала, съответно n_1 и n_2 са равни, натрупването на електрони (повишаването на контактната потенциална разлика $\Delta\varphi_{ext}$) се извършва дотогава, докато работата за преместване на електрона стане равна на разликата в отделителните работи:

$$e\Delta\varphi_{ext} = A_2 - A_1,$$

$$(1) \Delta\varphi_{ext} = \frac{A_2 - A_1}{e}.$$

Тази контактна потенциална разлика $\Delta\varphi_{ext}$ се нарича външна, тъй като се получава между външните (недолепени) повърхности на металите. Знакът ѝ (съответно посоката на полето, което се създава) зависи от отделителните работи на двата метала.

Ако концентрациите на електрони в двата метала са различни ($n_1 \neq n_2$), възниква и т.нар. вътрешна контактна потенциална разлика $\Delta\varphi_{int}$. Ако напр. $n_1 > n_2$, от електронната теория следва, че:

$$(2) \Delta\varphi_{int} = \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2},$$

където k е константата на Болцман, а T – термодинамичната температура.

Следователно контактната потенциална разлика ще бъде сума от (1) и (2), като се имат предвид знаците им. В разглеждания случай ще се получи:

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_{ext} + \Delta\varphi_{int} = \frac{A_2 - A_1}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2},$$

което е и математически израз на първия закон на Волта: $\Delta\varphi$ зависи само от температурата T и химичния състав на металите (A_1, A_2, n_1, n_2).

Обяснението на втория закон се получава лесно, ако се долепят последователно три метала с отделителни работи A_1, A_2, A_3 (напр. $A_1 < A_2 < A_3$) и концентрации на електроните в тях n_1, n_2, n_3 (напр. $n_1 > n_2 > n_3$). Ако температурата T на трите метала е една и съща, контактната потенциална разлика между първия и третия метал ще бъде:

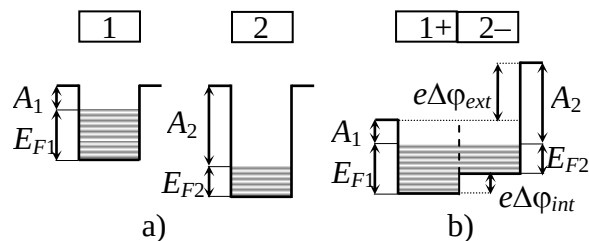
$$\Delta\varphi_{13} = \Delta\varphi_{12} + \Delta\varphi_{23} = \frac{A_2 - A_1}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} + \frac{A_3 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_2}{n_3} = \frac{A_3 - A_1}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_3},$$

т.е. същата, каквато би била, ако го няма втория (междинния) метал.

Точното количествено обяснение на контактната потенциална разлика и законите на Волта може да се даде на базата на зонната теория за строежа на кристалите.

Отделителната работа за електроните от даден метал е свързана с положението на нивото на Ферми. Ако двата метала, които контактуват, имат различни нива на Ферми (фиг. 1а), при тяхното допиране електрони от метал 1 могат да преминават на незаети нива в метал 2. Така първият метал се зарежда положително, а вторият – отрицателно. Този процес продължава до настъпване на равновесие, т.е. до изравняване на нивата на Ферми в двата метала (фиг. 1б), което може да се докаже математически чрез

методите на статистическа физика. Едновременно с това се извършва и относително преместване на енергетичните нива на двата метала: в положително заредения се преместват надолу, а в отрицателно зареденият – нагоре (фиг. 1b). По този начин се създава потенциална разлика между външните повърхности на металите, която зависи от разликата в отделителните работи на двата метала – това е външната контактна потенциална разлика $\Delta\varphi_{ext}$. Ако температурата на двата метала е постоянна, енергията на Ферми E_F за всеки метал не се променя, тъй като тя зависи от температурата и концентрацията на електроните. Следователно, ако концентрацията на електроните в двата метала е различна, енергиите на Ферми също ще бъдат различни и дълбочината на потенциалните ями за двата метала ще бъде различна (фиг. 1b). Така възниква вътрешната контактна потенциална разлика $\Delta\varphi_{int}$.



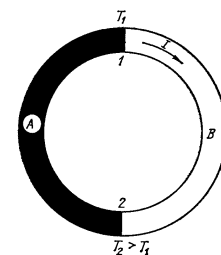
фиг. 1

Както се вижда от фиг. 1, външната потенциална разлика е $\Delta\varphi_{ext} = \frac{A_2 - A_1}{e}$, а вътрешната – $\Delta\varphi_{int} = \frac{E_{F1} - E_{F2}}{e}$.

Термоелектрични явления

Между топлинните и електричните явления в металите и полупроводниците има взаимна връзка, която се проявява в т. нар. термоелектрични явления. Това са явленията на Зеебек, Пелтие и Томсън.

През 1821 г. Т. Зеебек открива, че ако спойките 1 и 2 (фиг.2) на проводници от два метала А и В (образуващи затворена верига) имат различни температури $T_1 \neq T_2$ то във веригата ще протече електричен ток. Посоката на тока при $T_1 > T_2$ е обратна на тази при $T_1 < T_2$. Следователно температурната разлика предизвиква ЕДН. Двата проводника образуват термодвойка.



фиг. 2

Стойността на термо-електродвижещото напрежение $\mathcal{E}_T$ (ТЕДН) зависи от температурната разлика и от веществата, от които са направени проводниците А и В. В температурния интервал $0 \div 100^\circ\text{C}$ в повечето случаи ТЕДН е пропорционално на температурната разлика:

$$\mathcal{E}_T = S_{AB}(T_2 - T_1).$$

Коефициентът S_{AB} се нарича термоелектродвижещ коефициент (коефициент на Зеебек) на двойката.

Ефектът на Зеебек се обяснява с различната концентрация n на електроните на проводимост в различните вещества. Като използваме (1) и (2) можем да определим възникналата потенциална разлика в контура на фиг. 2:

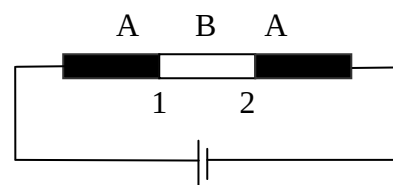
$$\Delta\varphi = \frac{k}{e}(T_2 - T_1) \ln \frac{n_2}{n_1} = \mathcal{E}_T,$$

откъдето се получава и стойността на коефициента на Зеебек $S_{AB} = \frac{k}{e} \ln \frac{n_2}{n_1}$.

Термодвойките се използват за измерване на температура. Ако кривата $\mathcal{E}(T)$ е предварително известна, чрез измерване на напрежението $\mathcal{E}$ може да се определи и температурата. Напрежението $\mathcal{E}$ е малко, но може да се измерва с помощта на галванометър. Това дава възможност термодвойките да се използват за измерване на температури на образци с обем до хилядни от кубическия милиметър, при това с точност до стотни от градуса.

Ефектът на Зеебек може да се използва и за производство на електроенергия, напр. от геотермални водоизточници, вулкани и др.

При ефекта на Пелтие се наблюдава обратното явление – загряване или охлаждане на контактите между проводници от различни вещества когато през тях протича електричен ток. Ако във верига, състояща се от два разнородни проводника или полупроводника А и В (фиг. 3), протича електричен ток I , в местата на контактите 1 и 2 освен Джауловата топлина $Q_J = UIt = RI^2t$ ще се отделя (или поглъща) допълнителна топлина, предизвикваща в единия контакт нагряване, а в другия – охлаждане. Тази допълнителна топлина се нарича топлина на Пелтие $Q_{\Pi} = \Pi_{AB}q = \Pi_{AB}It$, където Π_{AB} се нарича коефициент на Пелтие



фиг. 3

за дадената двойка проводници.

Ефектът на Пелтие се обяснява с различната средна енергия на електроните на проводимост в различните вещества. Нека да предположим, че средната енергия на електроните в метал А е по-голяма от тази на електроните в метал В (фиг. 3). Тъй като електроните, които преминават през контакт 1 от метал А към метал В, попадат в област с по-ниска средна енергия, те ще отдадат част от кинетичната си енергия на кристалната решетка – контактът 1 ще се нагрива. През контакт 2 електроните преминават в посока от метал В към метал А и ще попадат в област с по-висока средна енергия. Следователно те ще приемат някаква енергия от кристалната решетка, т.е. контактът 2 ще се охлажда. Ако променим посоката на тока във веригата контакт 1 ще се охлажда, а контакт 2 ще се нагрива.

На базата на ефекта на Пелтие се конструират много ефективни охлаждащи системи.

Ефектите на Зеебек и Пелтие отразяват две страни на едно и също явление и затова много често се говори за един ефект на Зеебек – Пелтие.

Ефектът на Томсън се проявява в това, че при протичане на ток в неравномерно загрят проводник освен отделената Джаулова топлина се отделя или поглъща допълнителна топлина, аналогична на топлината на Пелтие и може да се разглежда като динамичен ефект на Пелтие. Всеки проводник, при създадена температурна разлика между две точки от него, ще поглъща или отдава топлина в зависимост от веществото, от което е изграден.

Ако ток с плътност j преминава през еднороден проводник, то отделената в него допълнителна топлинна мощност за единица обем (т.нар. специфична мощност $p = \frac{dP}{dV}$) е:

$$p = -\mu j \frac{dT}{dx},$$

където μ е коефициентът на Томсън, а dT/dx е градиентът на температурата. Допълнителната топлинна мощност се отдава или поглъща в зависимост от знака на μ , който зависи от веществото на проводника.

У. Томсън е установил също така, че ефектът на Зеебек е комбинация от ефекта на Пелтие и ефекта на Томсън. Той е получил две зависимости, които свързват коефициентите S , Π и μ при трите ефекта и абсолютната температура T :

$$\Pi = ST,$$

$$\mu = T \frac{dS}{dT}.$$