

## **ZJAWISKA TERMOELEKTRYCZNE**

### **W2.1. Wstęp**

Do zjawisk termoelektrycznych zaliczamy: zjawisko Seebecka - efekt powstawania różnicy potencjałów elektrycznych na styku metali lub półprzewodników, zjawisko Peltiera, gdy efekty cieplne wywołuje przepływ prądu przez złącze metali lub półprzewodników, zjawisko Thomsona, gdy efekty cieplne towarzyszą przepływowi prądu przez przewodnik w którym występuje gradient temperatury.

Wymienione zjawiska znajdują liczne zastosowania praktyczne.

Na zjawisku Seebecka opiera się zasada działania termopar, przyrządów służących do pomiaru temperatury. Najważniejszymi zaletami termopar są: małe rozmiary, niska pojemność cieplna, mała bezwładność czasowa, wysoka czułość, szeroki zakres pomiarowy oraz to, że przetwarzają bezpośrednio wielkość nieelektryczną - temperaturę na wielkość elektryczną - napięcie. Umożliwia to przesyłanie sygnału na duże odległości, przetwarzanie i gromadzenie danych o temperaturze badanego obiektu, a także sterowanie różnymi procesami. Do zalet termopar należą również niezawodność, prostota i niskie koszty wykonania.

Zjawisko Seebecka występujące na styku półprzewodników jest wykorzystywane do bezpośredniego przetwarzania energii cieplnej na elektryczną.

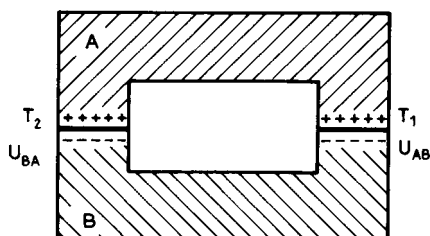
Zjawisko Peltiera polega na pochłanianiu lub wydzielaniu ciepła podczas przepływu prądu przez złącze metali lub półprzewodników. Zjawisko to jest wykorzystywane do budowy chłodziarek. Chłodziarki, których działanie

oparte jest na zjawisku Peltiera, charakteryzują się małymi wymiarami, prostą budową (brak części ruchomych), przez co są wygodne w obsłudze, niezawodne w eksploatacji i łatwo jest nimi sterować.

Zjawisko Tompsona zostanie omówione w rozdziale W2.4.

## W2.2. Napięcie kontaktowe

Rozpatrzmy, przedstawiony na rys. W2.1, obwód zamknięty złożony z dwóch różnych metali (rozważania są słuszne również w odniesieniu do półprzewodników). Jeżeli temperatury styków  $T_1$  i  $T_2$  różnią się między sobą, to w obwodzie płynie prąd. Zjawisko to zostało odkryte w 1821 roku przez Seebecka i nazwane zjawiskiem termoelektrycznym lub zjawiskiem Seebecka.



Rys. W2.1. Obwód zamknięty złożony z metalu A o większej koncentracji elektronów swobodnych, oraz metalu B o mniejszej koncentracji elektronów swobodnych

W celu wyjaśnienia tego zjawiska należy odwołać się do elektronowej budowy metali. Metal zbudowany jest z jonów dodatnich tworzących sieć krystaliczną oraz swobodnych elektronów poruszających się pomiędzy jonami. Koncentracja elektronów swobodnych jest różna w różnych metalach i zależy

od temperatury; koncentracja elektronów jest to liczba elektronów w jednostce objętości. Na styku dwóch metali następuje dyfuzja elektronów z metalu o większej koncentracji do metalu o mniejszej koncentracji. Na skutek dyfuzji elektronów jeden z metali ładuje się dodatnio, drugi natomiast ujemnie. Powstające pole elektryczne przeciwdziała przepływowi ładunku. Ustala się stan równowagi dynamicznej. Różnica potencjałów powstająca na styku metali nazywana jest **kontaktową różnicą**

**potencjałów**, a jej wartość zależy od rodzaju stykających się metali oraz temperatury złącza. W przypadku obwodu zamkniętego złożonego z dwóch różnych metali, w którym temperatury złącz są jednakowe (rys. W2.1.), napięcie  $U_{AB}$  powstające na jednym ze złącz jest kompensowane przez napięcie  $U_{BA}$  na drugim złączu. W obwodzie prąd nie płynie. Jeżeli temperatury złącz  $T_1 \neq T_2$ , to  $U_{AB} \neq U_{BA}$  i w obwodzie pojawi się siła termoelektryczna  $U = U_{AB} - U_{BA}$  powodująca przepływ prądu.

### W2.3. Napięcie kontaktowe Galvaniego i Volty

Elektrony swobodne w metalu można rozpatrywać jako elektrony poruszające się w studni (jamie) potencjału. Rozwiązując równanie Schrödingera dla jednowymiarowego modelu kryształu dochodzimy do następujących wniosków:

1. Elektrony mogą zajmować tylko stany o dyskretnych wartościach energii.
2. Na każdym poziomie energetycznym mogą się znajdować co najwyżej dwa elektrony o przeciwnych spinach.

W temperaturze zera bezwzględnego elektrony zajmują stany o najniższych wartościach energii. Ponieważ liczba elektronów jest ograniczona, w temperaturze 0 K wszystkie stany o energii niższej od pewnej energii granicznej (którą oznaczymy przez  $E_F$ ) są zajęte przez elektrony, natomiast stany o energii wyższej nie są obsadzone (rys. W2.2a). Energię  $E_F$  nazywamy energią Fermiego.

W temperaturze wyższej od zera bezwzględnego część elektronów zajmuje stany o energii wyższej od energii Fermiego, a więc część stanów o energii niższej pozostaje nieobsadzona. Energia Fermiego definiowane jest w tym przypadku jako energia stanu, dla którego prawdopodobieństwo obsadzenia wynosi 1/2. Energia Fermiego w temperaturze  $T > 0$  dana jest przybliżonym wyrażeniem, które przytaczamy bez uzasadnienia (tylko po to, aby podkreślić, że energia Fermiego zależy od temperatury i koncentracji

elektronów – zainteresowanych odsyłamy do literatury uzupełniającej np. C. Kittel “Wstęp do Fizyki Ciała Stałego”, PWN, Warszawa 1970).

$$E_F = E_{F0} \left( 1 - \frac{\pi^2 k_B T}{E_{F0}} \right), \quad (\text{W2.1})$$

gdzie:

$$E_{F0} = \frac{h^2}{8\pi m_e} (3n)^{2/3}, \quad (\text{W2.2})$$

$E_{F0}$  oznacza energię Fermiego w temperaturze zera bezwzględnego,  $k_B$  – stałą Boltzmana,  $h$  – stałą Plancka,  $n$  – koncentrację elektronów,  $m_e$  – masę elektronu.

Jeżeli wykonamy złącze dwóch różnych metali  $A$  i  $B$ , to na złączu powstanie kontaktowa różnica potencjałów Galvaniego (patrz rys. W2.2b)

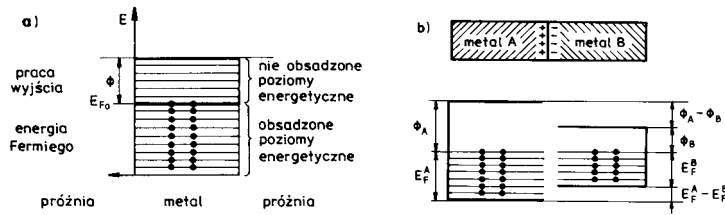
$$U_{AB}^G = \frac{E_F^A - E_F^B}{e}, \quad (\text{W2.3})$$

gdzie  $e$  – oznacza ładunek elektronu. Różnica potencjałów Galvaniego zależy od temperatury złącza oraz różnicy koncentracji elektronów swobodnych w metalach  $A$  i  $B$  (patrz wzór W2.1).

Należy odróżnić napięcie kontaktowe Galvaniego od napięcia Volty. Napięcie Volty powstaje wówczas, gdy metale znajdują się blisko siebie ale kontakt jest na tyle słaby, że elektrony, aby przejść z jednego metalu do drugiego, muszą pokonać pracę wyjścia. W próżni odległość między metalami może być duża (napięcie Volty obserwowane jest między innymi w lampach próżniowych). Napięcie kontaktowe Volty wynosi:

$$U_{AB}^V = \frac{\Phi_A - \Phi_B}{e}, \quad (\text{W2.4})$$

gdzie  $\Phi_A$ ,  $\Phi_B$  oznaczają, odpowiednio, pracę wyjścia elektronu z metalu  $A$  oraz  $B$ . Przypomnijmy jeszcze, że praca wyjścia elektronu z metalu  $W$ , jest



Rys. W2.2. Schematyczna ilustracja rozkładu energii elektronów swobodnych w metalu w temperaturze 0 K (a) oraz kontaktowej różnicy potencjałów Galvaniego oraz Volty (b)

to energia jaką należy dostarczyć elektronowi, aby go przenieść z metalu (z poziomu Fermiego) do nieskończoności.

Jeżeli utworzymy obwód przedstawiony na rys. W2.1 i spowodujemy powstanie różnicy temperatur między spojeniami, to w obwodzie powstanie siła termoelektryczna

$$U_{AB}^{T_1, T_2} = U_{AB}^{T_1} - U_{AB}^{T_2} . \quad (W2.5)$$

Zależność siły termoelektrycznej od różnicy temperatur między spojeniami można opisać za pomocą wielomianu

$$U_{AB}^{T_1, T_2} = \alpha_1(T_1 - T_2) + \alpha_2(T_1 - T_2)^2 + \dots , \quad (W2.6)$$

gdzie:  $\alpha_1, \alpha_2$  – stałe. W praktyce  $\alpha_1 \gg \alpha_2 \gg \alpha_3$ . Dla termopary wykonanej z miedzi i żelaza:  $\alpha_1 = 13,403 \mu\text{V/K}$ ,  $\alpha_2 = -0,0275 \mu\text{V/K}^2$ ,  $\alpha_3 = 0,000260 \mu\text{V/K}^3$

Dla niezbyt dużych różnic temperatur można przyjąć liniową zależność siły termoelektrycznej od temperatury

$$U_{AB}^{T_1, T_2} \cong \alpha_1(T_1 - T_2) . \quad (W2.7)$$

Stała  $\alpha_1$  nosi nazwę współczynnika termoelektrycznego. Dla termopary wykonanej dla danej pary metali stała ta oznacza wartość siły termoelektrycznej, gdy różnica temperatur pomiędzy spojeniami jest równa 1 K.

W dotychczasowych rozważaniach pominęliśmy siłę termoelektryczną spowodowaną gradientem temperatury wzdłuż przewodnika. Siła ta nosi nazwę siły termoelektrycznej Thomsona. Siłę termoelektryczną Thomsona można opisać równaniem analogicznym do równania (W2.6) ale z innymi wartościami współczynników.

#### **W2.4. Zjawisko Peltiera oraz zjawisko Thomsona**

Zjawisko Peltiera, jak już wspomniano, polega na wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła  $Q_P$  podczas przepływu prądu przez złącze dwóch różnych metali lub półprzewodników. Aby przenieść ładunek elektryczny  $q$  przez złącze, na którym występuje różnica potencjałów  $U_{AB}$ , należy wykonać pracę

$$W = qU_{AB} . \quad (\text{W2.8})$$

W celu utrzymania stałej temperatury złącza należy doprowadzić lub pobrać ciepło

$$Q_P = q\pi_P , \quad (\text{W2.9})$$

gdzie:  $Q_P$  jest ciepłem Peltiera, natomiast  $\pi_P$  nosi nazwę stałej Peltiera. Wartość tej stałej zależy od rodzaju stykających się metali (półprzewodników) oraz temperatury złącza. Stała Peltiera jest niezależna od natężenia prądu płynącego przez złącze oraz jego powierzchni. Zmiana kierunku przepływu prądu powoduje zmianę kierunku przekazywania ciepła – podczas przepływu prądu przez złącze w jednym kierunku ciepło jest wydzielane, gdy prąd płynie w kierunku przeciwnym ciepło jest pobierane.

Jeżeli przez złącze płynie prąd o natężeniu  $I$ , to energia cieplna wydzielana lub pobierana w jednostce czasu (moc) określona jest równaniem

$$P_P = \frac{dQ_P}{dt} = \pi_P I . \quad (\text{W2.10})$$

W obwodzie, oprócz ciepła Peltiera, wydzielane jest ciepło Joule'a o mocy  $P_J = RI^2$ . Całkowita moc wydzielona w układzie jest sumą ciepła Joule'a oraz ciepła Peltiera. Należy pamiętać, że ciepło Peltiera może być dodatnie lub ujemne, w zależności od kierunku przepływu prądu przez złącze.

Koncentracja nośników ładunku elektrycznego w półprzewodnikach zależy znacznie silniej od temperatury niż w metalach, dlatego siły termoelektryczne Peltiera w półprzewodnikach osiągają znacznie większe wartości niż w metalach. Baterie termoogniw półprzewodnikowych wykorzystywane są do budowy chłodziarek pozwalających uzyskiwać temperatury rzędu 200 – 250 K, a także do bezpośredniego przetwarzania energii cieplnej na elektryczną.

Ze wzorów (W2.1) i (W2.2) wynika, że koncentracja elektronów w metalu zależy od temperatury. Między dwoma punktami metalu różniącymi się temperaturą powstaje siła elektromotoryczna nazywana siłą termoelektryczną Thomsona. W obwodzie zamkniętym zbudowanym z jednego tylko metalu, suma sił elektromotorycznych jest równa zeru niezależnie od rozkładu temperatury w przewodniku. Możemy więc stwierdzić, że różnica potencjałów między punktami tego samego metalu zależy wyłącznie od temperatur  $T_1$  i  $T_2$  tych punktów, a nie zależy od rozkładu temperatury pomiędzy tymi punktami.

$$U_T = \int_{T_1}^{T_2} \sigma(T) dT . \quad (\text{W2.11})$$

Współczynnik  $\sigma_{(T)}$  nazywany współczynnikiem Thomsona ma wymiar V/K oznacza różnicę potencjałów powstającą między punktami przewodnika, których temperatura różni się o 1 K.

Jeżeli przez przewodnik, w którym występuje gradient temperatury płynie prąd, to następuje wydzielanie lub pochłanianie ciepła w ilości

$$Q_T = \int_{T_1}^{T_2} \sigma(T) I t dT . \quad (\text{W2.12})$$

Dla małych różnic temperatur ciepło to można opisać korzystając z przybliżonego równania

$$Q_T \cong \sigma(T) I t (T_2 - T_1) . \quad (\text{W2.13})$$

Zjawisko to nosi nazwę zjawiska Thomsona.

Współczynnik  $\sigma(T)$  uznaje się za dodatni jeżeli przepływ prądu od punktu o temperaturze wyższej do punktu o temperaturze niższej powoduje wydzielanie ciepła, w przeciwnym przypadku przyjmuje się, że współczynnik jest ujemny. Należy zwrócić uwagę na to, że wartość współczynnika Thomsona zależy od temperatury.

Efekt cieplny związany z przepływem prądu przez złącza metali lub półprzewodników o różnych temperaturach jest sumą efektu Peltiera oraz efektu Thomsona.