以经典电子气体模型研究
金属的 Seebeck 效应

胡珈豪 PB22020453

2023 年 12 月 17 日

摘要

从经典电子论来看, 金属在两端有温度梯度时, 晶格中的电子气体会由低温扩散到高温处。此即温差电效应 (Seebeck effect)。这篇文章将以经典电子气体模型研究一维的温差电效应的微观机制。

关键字：经典电子气体, 温差电效应, 局域热平衡,Seebeck 系数

1 实验现象

实验表明, 在 Seebeck 效应中, 作用在单位正电荷上的等效非静电力 $\boldsymbol{K}$, 其大小正比于温度梯度, 即

$$\boldsymbol{K} = S\nabla T$$

式中,S 即为 Seebeck 系数. 严格意义上,S 是关于 T 的函数. 故整个金属的温差电动势为

$$\mathcal{E}(T_1, T_2) = \int_0^l \boldsymbol{K}\, d\boldsymbol{l} = \int_0^l S(T)\nabla T\, d\boldsymbol{l}$$

即

$$\mathcal{E}(T_1, T_2) = \int_{T_1}^{T_2} S(T)\, dT$$

我们关心的是金属的 Seebeck 系数, 其在局部可以表达为

$$S = \frac{dU}{dT} = -\frac{E}{\frac{dT}{dx}}$$

下面将从经典电子气体模型推导 S 的表达式.

2 模型概述

当金属两端存在温度梯度时, 金属中的自由电子好像理想气体一样定向扩散, 这种作用可以等效地看成一种非静电力, 此即温差电动势. 为研究一维的效应, 建立如图所示的模型：

在如图所示的 $Oxyz$ 坐标系中, 考虑一在 x 轴上厚度为 $2L$, 在 yz 轴方向上无限大的金属平板, 其左右边界分别位于 $x = -L$ 和 $x = L$ 上, 其余部分均为真空. 开始时全局温度均匀, 为 T_0, 呈电中性的金属内部的电子也均匀分布的, 其数密度为 n_0; 当存在温度梯度时, 金属达到局域热平衡, 其温度 $T(x)$ 和数密度 $n(x)$ 在原来的平衡上发生小偏离, 且为仅关于 x 的函数. 同时也将产生一沿 x 轴方向的电场 $E(x)$.

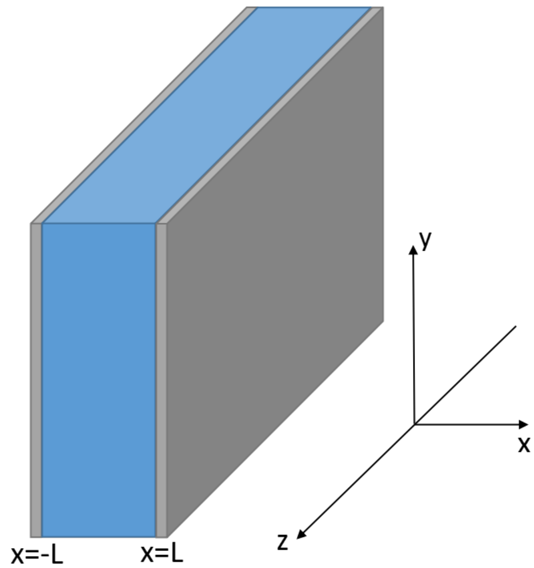

图 1: 模型示意图

3 理论分析

3.1 导出电场满足的微分方程

因粒子分布不均会引起粒子的定向扩散, 依 Fick 定律, 单位时间通过单位 yz 平面面积的电子数 j_x 为

$$j_x = (-D\nabla n)_x = -D\frac{d}{dx}n(x) \tag{1}$$

$$D = c\frac{\sqrt{T(x)}}{n(x)}$$

D 为扩散系数,c 为一与金属材质相关的常量. 而在平衡状态下, 金属内不存在自由电流, 因而 j_x 应被电场引发的漂移电流 j_e 所抵消, 即（合理近似, 认为金属的电阻率 ρ 处处一致）.

$$(-e)\cdot j_x + j_e = 0 \tag{2}$$

依 Ohm 定律,

$$j_e = \frac{1}{\rho}E(x) \tag{3}$$

联立 (1)(2)(3) 式, 导出电场表达式

$$E(x) = -\rho ec \cdot \frac{\sqrt{T(x)}}{n(x)} \cdot \frac{d}{dx} n(x) \tag{4}$$

依 Gauss 定理, 考虑晶格正电背景, 就有方程及其边界条件

$$\begin{cases} \nabla \cdot \boldsymbol{E} = \frac{d}{dx} E(x) = \frac{1}{\varepsilon_0}(n(x) \cdot (-e) + n_0 \cdot e) \\ E(-L) = \sigma_- \\ -E(L) = \sigma_+ \end{cases} \tag{5}$$

其中,$\sigma_- \sigma_+$ 分别为金属左右界面的面电荷密度. 将 (4) 代入 (5), 整和得

$$\frac{d}{dx}\left(\frac{\sqrt{T(x)}}{n(x)} \cdot \frac{d}{dx} n(x)\right) = \frac{n(x) - n_0}{\rho c \varepsilon_0} \tag{6}$$

$$\rho ec \cdot \frac{\sqrt{T(x)}}{n(x)} \cdot \frac{d}{dx} n(x)\Big|_{x=-L} = -\sigma_- \tag{7}$$

$$\rho ec \cdot \frac{\sqrt{T(x)}}{n(x)} \cdot \frac{d}{dx} n(x)\Big|_{x=L} = \sigma_+ \tag{8}$$

3.2 线性化方程并求解 n

考虑到 Seebeck 效应极其微弱, 作合理假设,$n(x)$ 与 $T(x)$ 可线性化为

$$n(x) = n_0 + \delta n \quad \delta n \ll n_0$$

$$T(x) = T_0 + \delta T \quad \delta T \ll T_0$$

代入 (6), 将方程线性化, 知

$$\frac{d^2}{dx^2}\delta n - \left(\frac{1}{l}\right)^2 \cdot \delta n = 0 \tag{9}$$

式中

$$l = \sqrt{\varepsilon_0 \rho c \frac{\sqrt{T_0}}{n_0}} \tag{10}$$

(9) 的通解

$$\delta n = \mathrm{A} \exp\left(\frac{x}{l}\right) + \mathrm{B} \exp\left(-\frac{x}{l}\right)$$

代入边界条件, 求出 δn 的表达式为

$$\delta n = \frac{1}{le}\left(\frac{\sigma_+ \exp\left(\frac{L}{l}\right) + \sigma_- \exp\left(-\frac{L}{l}\right)}{\exp\left(\frac{2L}{l}\right) - \exp\left(-\frac{2L}{l}\right)} \exp\left(\frac{x}{l}\right) + \frac{\sigma_- \exp\left(\frac{L}{l}\right) + \sigma_+ \exp\left(-\frac{L}{l}\right)}{\exp\left(\frac{2L}{l}\right) - \exp\left(-\frac{2L}{l}\right)} \exp\left(-\frac{x}{l}\right)\right) \tag{11}$$

3.3 考虑热力学效应并求解 T

在局域热平衡的条件下,x 处压强满足

$$p(x) = n(x)k_B T(x) \tag{12}$$

故单位体积内全部的电子气体受到的压强梯度力为 (线性化处理)

$$f_p(x) = -\nabla p \simeq -k_B T_0 \frac{d}{dx}\delta n - n_0 k_B \frac{d}{dx}\delta T \tag{13}$$

而单位体积内全部的电子气体受到的电场力为 (线性化处理)

$$f_e(x) = n_0 \cdot (-e)E(x) \simeq \rho e^2 c\sqrt{T_0}\frac{d}{dx}\delta n \tag{14}$$

电子气体局部平衡的条件为

$$f_p(x) + f_e(x) = 0 \tag{15}$$

将 (13)(14) 代入 (15), 有

$$\frac{1}{T_0} \cdot \frac{d}{dx}\delta T = \left(\frac{\rho e^2 c}{k_B\sqrt{T_0}} - 1\right)\frac{1}{n_0} \cdot \frac{d}{dx}\delta n \tag{16}$$

其解即为 T 的表达式

$$\delta T = T_0 \cdot \left(\frac{\rho e^2 c}{k_B\sqrt{T_0}} - 1\right) \cdot \frac{\delta n}{n_0} \tag{17}$$

3.4 Seebeck 系数的导出

沿用电场的线性化表达式,(16) 可改写为

$$E(x) = -\left(\frac{e}{k_B} - \frac{\sqrt{T_0}}{\rho e c}\right)^{-1} \cdot \frac{dT}{dx} \tag{18}$$

即 Seebeck 系数为

$$S = \left(\frac{e}{k_B} - \frac{\sqrt{T_0}}{\rho e c}\right)^{-1} \tag{19}$$

4 简要分析

对 (19) 式的结果进行数量级估算, 一般金属的电阻率为 $0 \sim 100n\Omega \cdot m$, 一般金属的电子的扩散系数中常量为 $10^{22} \sim 10^{23}K^{-\frac{1}{2}}m^{-1}s^{-1}$. 一般金属的 Seebeck 系数为 $0 \sim 10\mu V/K$. 代入检验后, 可以认为此结果近似正确.

图 2: Seebeck 系数

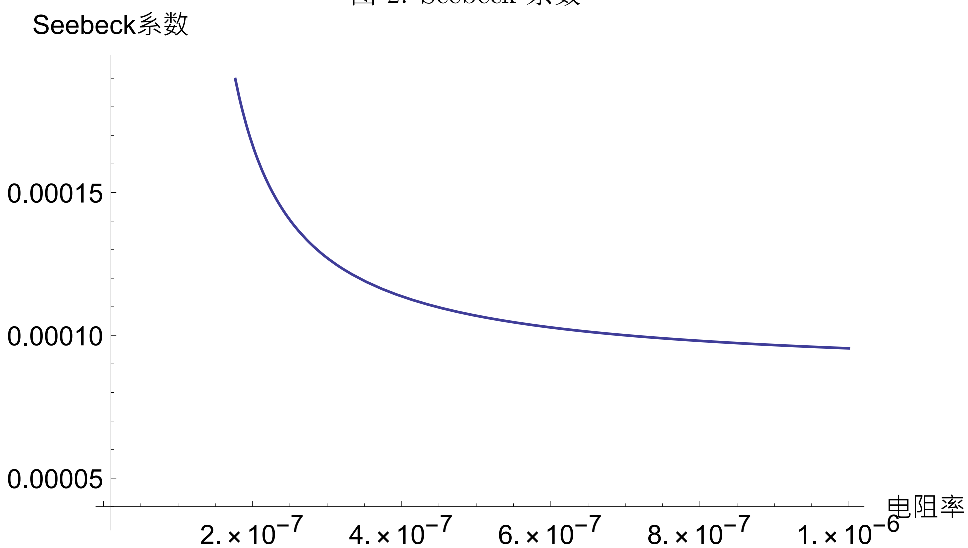

图 2 为取 $c=10^{23}K^{-\frac{1}{2}}m^{-1}s^{-1}$,$T=320K$, 电阻率 ρ 在 $10^{-6}\sim10^{-8}$ 内变化的 Seebeck 系数视图.

但是该模型存在极大的不足之处, 只以经典电子气的模型分析了金属热电效应的微观机制, 没有考虑量子效应, 而固体能带理论研究表明, 材料的 Seebeck 系数由费米能级附近的电子能态密度及迁移率随能量的变化来决定. 所以只是一种分析, 不足够严谨.

5 参考

[1] 赵凯华, 陈熙谋. 电磁学 [M]. 第四版. 北京：高等教育出版社,2018

[2] 潘金生. 材料科学基础 [M]. 北京：清华大学出版社,1998

[3] 史迅, 席丽丽, 杨炯, 张文清, 陈立东. 热电材料研究中的基础物理问题 [J]. 物理,2011,40(11):710-718.