Über die Ursache der Thermospannung

J. Jäckle
Fakultät für Physik
Universität Konstanz

Juli 1998

In einführenden Darstellungen wird oft für die Entstehung einer Thermospannung die Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannung zwischen zwei verschiedenen Metallen verantwortlich gemacht. Es ist aber die Thermodiffusion der Ladungsträger, welche die Thermospannung hervorruft.

In den Abschnitten 1 – 3 wird ein kurzer Überblick über thermoelektrische Effekte gegeben. Die Titelfrage nach der Ursache der Thermospannung wird in den Abschnitten 4 und 5 beantwortet. In Abschnitt 6 wird gezeigt, wo die elektrischen Ladungen sitzen, welche die Thermospannung erzeugen. Abschnitt 7 gibt einen Ausblick auf das Verhalten unter nichtstationären Bedingungen, Abschnitt 8 eine Zusammenfassung.

Thermoelektrische Effekte [1] spielen in der "klassischen" Festkörperphysik eine wichtige Rolle. Sie sind nicht nur von grundlegendem Interesse, sondern auch für Anwendungen von großer Bedeutung. Die zwei wichtigsten Effekte sind der Seebeck-Effekt (Thomas Johann Seebeck 1821) und der Peltier-Effekt (Jean Charles Athanase Peltier 1834).

1 Der Seebeck-Effekt

Die experimentelle Anordnung ist schematisch in Abbildung 1 gezeigt. Die Kontakte 1 und 2 der Metalldrähte aus verschiedenem Material A und B haben verschiedene Temperaturen T_1 und T_2. Die am zwischengeschalteten Voltmeter V gemessene Spannung U ist gegeben durch

$$U = (Q_A - Q_B)(T_1 - T_2)\,. \tag{1}$$

Darin sind Q_A, Q_B die Seebeck-Koeffizienten ("absoluten Thermokräfte") der Metalle A und B. Sie haben die Dimension Energie/(Ladung · Temperatur). Die natürliche Einheit der Thermokraft ist $k_B/e \approx 10^{-4} V/K$. Typische Q-Werte für Metalle liegen um einen Faktor 10 bis 100 darunter, für Halbleiter um einen ähnlichen Faktor darüber (Abbildungen 2 und 3). Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit von Q, erhält man für die Thermospannung eines Thermoelements anstelle von Formel (1) ein Wegintegral über die Metallstücke zwischen den beiden Eingängen des Voltmeters (s. Abschnitt 5, Gl. (12)). Dieser Unterschied spielt aber zunächst keine wesentliche Rolle.

Entfernt man in dem Leiterkreis von Abbildung 1 das Voltmeter und schließt kurz, fließt ein stationärer thermoelektrischer Kreisstrom. Seine Stärke ist näherungsweise

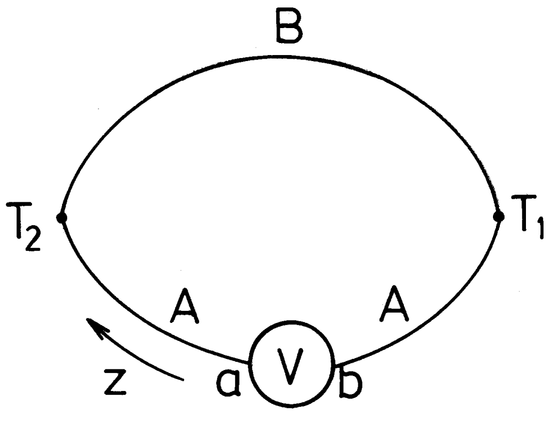

Abbildung 1: Thermoelement aus Leitern A und B mit Lötstellentemperaturen T_1 und T_2. z bezeichnet die Längenkoordinate zwischen den beiden Eingängen a und b des Voltmeters.

durch den Quotienten der Thermospannung und des gesamten Ohmschen Widerstandes des Kreises gegeben. Während die Thermospannung klein ist (bei Metallen von der Größenordnung mV), kann der Thermostrom bei sehr kleinem Ohmschen Widerstand dicker Drähte sehr groß werden.

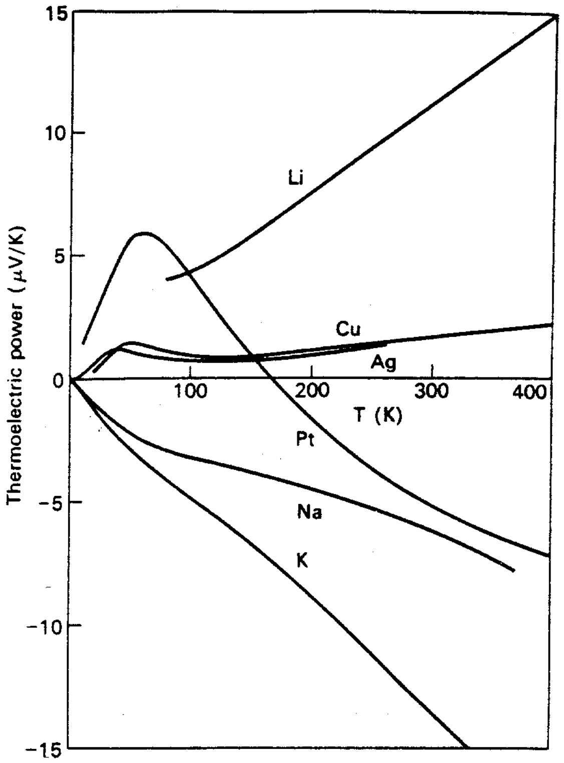

Abbildung 2: Temperaturabhängigkeit der absoluten Thermokräfte einiger ausgewählter Metalle (aus [2])

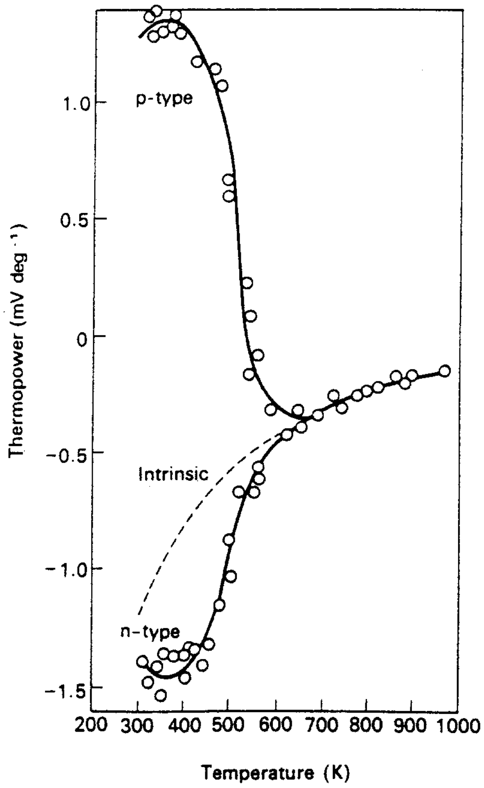

Abbildung 3: Die Temperaturabhängigkeit der Thermokraft von Silizium mit verschiedenen Dotierungen (aus [2]).

2 Der Peltier-Effekt

Ein elektrischer Strom der Stromstärke I setzt an der Grenzfläche zwischen zwei verschiedenen Leitern A und B mit den Peltier-Koeffizienten Π_A und Π_B pro Zeit die Wärmemenge

$$\dot{W} = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \tag{2}$$

frei (Abb. 4). Das Vorzeichen von $\dot{W}$ hängt von der Stromrichtung ab. Ein negatives Vorzeichen von $\dot{W}$ bedeutet, daß dem Kontakt zwischen beiden Leitern Wärme entzogen wird. Es handelt sich, im Gegensatz zur Erzeugung Joulescher Wärme, um einen reversiblen Prozeß.

Der Peltier-Effekt rührt daher, daß in einem homogenen Leiter von konstanter Temperatur mit einem elektrischen Strom gleichzeitig auch ein Wärmestrom fließt. Seine

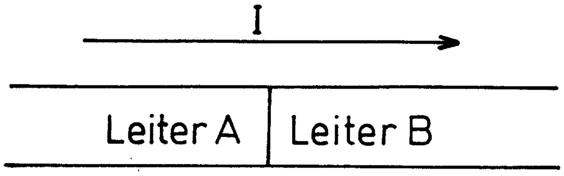

Abbildung 4: Zum Peltier Effekt.

Größe ist durch $\Pi \cdot I$ gegeben. Die Peltier-Wärme (2) stellt den Überschuß oder das Defizit zwischen der an der Kontaktstelle zu- und abfließenden Wärme dar. Dieser isotherme Wärmestrom wird dadurch hervorgerufen, daß in einem elektrischen Strom nicht alle Leitungselektronen dieselbe Strömungsgeschwindigkeit besitzen. Letztere hängt vielmehr von der Energie der Elektronen ab. Wenn etwa die Leitungselektronen mit einer über ihrem chemischen Potential (s.u.) liegenden Energie eine höhere Geschwindigkeit erhalten als jene mit niedrigerer Energie, ist mit dem elektrischen Ladungsstrom ein — wegen des negativen Vorzeichens der Elektronenladung — entgegengesetzt gerichteter Wärmestrom verbunden. Der Peltier-Koeffizient ist dann negativ. Genauso verhält es sich bei einem n-dotierten Halbleiter, in dem der elektrische Strom von Elektronen in Leitungsbandzuständen getragen wird.

Zwischen der absoluten Thermokraft Q und dem Peltier-Koeffizienten Π eines Leiters besteht die schon von Kelvin gefundene Relation

$$\Pi = T \cdot Q, \tag{3}$$

die aber erst im Rahmen der kinetischen Theorie für die Leitungselektronen oder der Theorie der irreversiblen Thermodynamik gültig begründet werden konnte. Die Kelvin-Relation (3) verknüpft die Materialkonstanten für zwei ganz verschiedene physikalische Effekte, von denen der eine (Peltier-Effekt) die oben angedeutete einfache Erklärung besitzt. Die Verknüpfung der beiden Effekte durch die Kelvin-Relation enthebt uns aber nicht der Aufgabe, für den Seebeck-Effekt eine eigenständige Erklärung zu finden.

3 Thermoelektrische Kühlung

Der Peltier-Effekt kann zur Kühlung praktisch verwendet werden. Die zu kühlende Probe (Temperatur T_1) und das große Wärmereservoir (Temperatur T_0) werden durch einen aus zwei Leitern A und B gebildeten Stromkreis verbunden (Abb. 5). Die Peltier-Wärme an der einen Lötstelle wird der zu kühlenden Probe entnommen, an der anderen vom Wärmereservoir aufgenommen. Die leitenden Drähte haben die Peltier-Koeffizienten Π_A

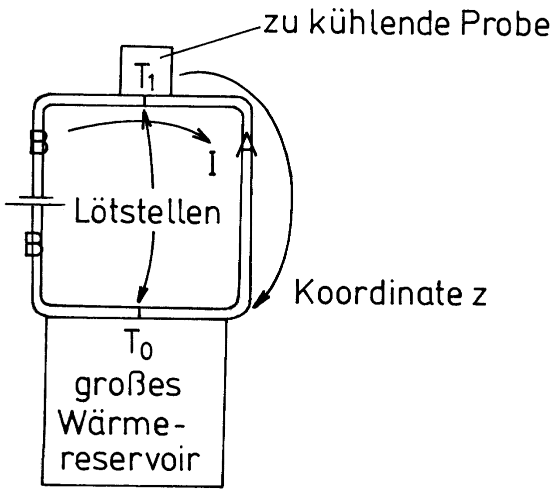

Abbildung 5: Thermoelektrische Kühlung einer Probe der Temperatur T_1. Der elektrische Strom der Stärke I wird durch eine elektrische Batterie aufrecht erhalten.

und Π_B. Einfachheitshalber nehmen wir an, daß ihre Länge und ihr Querschnitt ebenso wie ihre spezifische elektrische (σ) und Wärmeleitfähigkeit λ gleich ist. Die sich zwischen Probe und Wärmereservoir einstellende Temperaturdifferenz hängt außer von den Materialkonstanten und Abmessungen der Drähte auch vom Strom ab. Bei optimaler Wahl der Stromstärke erhält man die maximal erreichbare Temperaturdifferenz

$$(T_0 - T_1)_{\mathrm{max}} = \frac{1}{8}(\Pi_A - \Pi_B)^2 \sigma/\lambda. \tag{4}$$

Der Kühleffekt ist demnach dann am stärksten, wenn bei gegebener Differenz der Peltier-Koeffizienten die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ möglichst groß und die Wärmeleitfähigkeit λ möglichst klein ist — zwei gegensätzliche Anforderungen.

4 Thermospannung und Kontaktspannung

In einführenden Vorlesungen und Lehrbüchern (siehe aber [3]) wird als Ursache für die Entstehung einer Thermospannung meist die Temperaturabhängigkeit der Kontaktspannung zwischen zwei verschiedenen Metallen angegeben. Wird eine der beiden Lötstellen eines Thermoelements erwärmt, so herrscht an dieser eine andere Kontaktspannung als an der kälteren Lötstelle. Die Differenz der Kontaktspannungen ergibt nach dieser Vorstellung die Thermospannung. Wir setzen uns im folgenden mit dieser, wie sich zeigen wird, irrigen Vorstellung auseinander.

Die Ursache der Kontaktspannung zwischen zwei Metallen ist ihre unterschiedliche "Austrittsarbeit" W, das ist die Energie, die mindestens aufgebracht werden muß, um ein Elektron vom Metall abzulösen. Das chemische Potential μ der Leitungselektronen in einem Metall liegt um die Austrittsarbeit unter der Dissoziationsenergie (Abb. 6). Wählen wir letztere als Energienullpunkt für die Elektronen, so gilt

$$\mu = -W. \tag{5}$$

Die mittlere Besetzungszahl eines Einelektronenzustands $\vec{k}$ mit der Energie $\varepsilon_{\vec{k}}$ in einem Metall oder Halbleiter ist durch die Fermi-Verteilung

$$n_0(\vec{k}) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_{\vec{k}} - \mu)/k_B T} + 1} \tag{6}$$

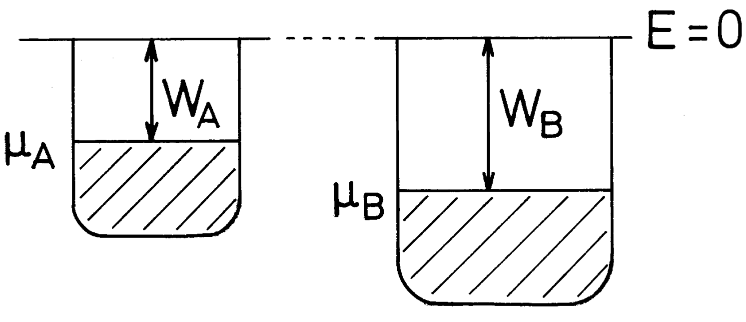

Abbildung 6: Erläuterung der Austrittsarbeit W von Metallen.

gegeben. Bei Zimmertemperatur sind im wesentlichen Zustände mit Energien $\varepsilon_{\vec{k}} < \mu$ besetzt, solche mit Energien $\varepsilon_{\vec{k}} > \mu$ unbesetzt. Der Übergang von "besetzt" zu "unbesetzt" geschieht stetig in einem Energieintervall in der Umgebung des chemischen Potentials, dessen Breite ungefähr $2k_BT$ beträgt (Abb. 7). Für $T \to 0$ wird der Übergang scharf. Man bezeichnet dann das chemische Potential auch als Fermi-Energie.

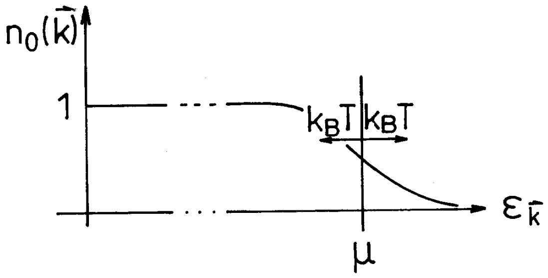

Abbildung 7: Die Bedeutung des chemischen Potentials für die Energieverteilung eines entarteten Elektronensystems.

Stellt man einen Kontakt zwischen zwei Metallen A und B mit verschiedenen Austrittsarbeiten W_A und W_B her, treten Elektronen aus dem Metall mit der kleineren in jenes mit der größeren Austrittsarbeit über, wodurch eine elektrische Doppelschicht (Abb. 8) entsteht. Die elektrische Doppelschicht erzeugt an der Grenzfläche zwischen den beiden Metallen einen Sprung des elektrostatischen Potentials φ, welcher den Unterschied der chemischen Potentiale μ_A und μ_B gerade kompensiert:

$$-e(\varphi_A - \varphi_B) = -(\mu_A - \mu_B) = W_A - W_B. \tag{7}$$

Hier bezeichnet $(-e)$ die Elektronenladung. Die Potentialdifferenz $\varphi_A - \varphi_B$ ist die Kontaktspannung. Ausgedrückt durch das elektrochemische Potential

$$\varphi_{e-ch} = \varphi - \frac{\mu}{e} \tag{8}$$

der Leitungselektronen, bedeutet (7) die Gleichheit dieses elektrochemischen Potentials in den beiden Leitern an der Kontaktstelle. Dies ist die allgemeine thermodynamische

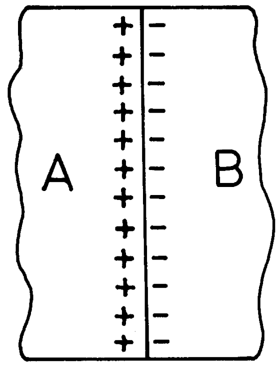

Abbildung 8: Elektrische Doppelschicht an der Grenzfläche zweier Metalle mit verschiedenen Austrittsarbeiten.

Gleichgewichtsbedingung für zwei Metalle in Kontakt. Da die Elektronen auf den beiden Seiten einer Kontaktstelle miteinander im thermodynamischen Gleichgewicht sind, können die auftretenden Kontaktspannungen — genauer gesagt ihre Differenz — keinen elektrischen Strom in Gang setzen. Daraus folgt unmittelbar, daß der in einem kurzgeschlossenen Thermoelement fließende Thermostrom nicht durch die aus der Temperaturdifferenz der Lötstellen resultierende Differenz der Kontaktspannungen erklärt werden kann.

Die fragliche Vorstellung, wonach die Thermospannung U eines Thermoelements aus dem Unterschied der Kontaktspannungen an den verschieden temperierten Lötstellen resultiert, läßt sich formulieren als

$$"U = (\varphi_A - \varphi_B)_{T_1} - (\varphi_A - \varphi_B)_{T_2}\,." \tag{9}$$

Tatsächlich mißt das in Abbildung 1 gezeichnete Voltmeter aber die Differenz des *elektrochemischen* Potentials zwischen seinen Eingängen a und b:

$$\begin{aligned} U &= \varphi_{e-ch}(b) - \varphi_{e-ch}(a) \\ &= \varphi(b) - \varphi(a) - \frac{\mu(b) - \mu(a)}{e}\,. \end{aligned} \tag{10}$$

Hierin verschwindet der Beitrag der Differenz $\mu(b)-\mu(a)$ der chemischen Potentiale, da die Voltmetereingänge a und b aus demselben Material bei derselben Temperatur bestehen. Somit ist die an einem Thermoelement gemessene Thermospannung U gleich der *rein elektrostatischen* Potentialdifferenz $\varphi(b) - \varphi(a)$ zwischen den zwei Voltmetereingängen!

Worin unterscheiden sich die beiden Ausdrücke (9) und (10)? Die gesamte Potentialdifferenz (10) läßt sich zerlegen in den Beitrag der Potentialsprünge an den zwei verschieden temperierten Lötstellen, welcher gerade durch die Differenz (9) der Kontaktspannungen gegeben ist, und die Summe der Potentialdifferenzen entlang der drei Leiterabschnitte zwischen a und b. Die letztere Summe macht gerade den Unterschied zwischen (10) und (9) aus. Im Gegensatz zu (9) läßt sich der ganze Ausdruck (10) nicht auf die Temperaturabhängigkeit von Austrittsarbeiten zurückführen, sondern hängt von Transporteigenschaften der Ladungsträger ab. Infolgedessen kann die Thermospannung (10) — im Gegensatz zur Kontaktspannung — empfindlich durch Dotierung mit Fremdatomen und strukturelle Defekte der Leitermaterialien beeinflußt werden. Die Differenz (9) der Kontaktspannungen gibt im allgemeinen nur die richtige Größenordnung der Thermospannung an.

5 Thermokraft und Thermodiffusion

In Gegenwart eines Temperaturgradienten tritt in einem Leiter neben dem durch das Ohmsche Gesetz beschriebenen elektrischen Strom noch ein zweiter Strombeitrag, der Thermodiffusionsstrom, auf. Wenn auf Grund der äußeren Bedingungen kein elektrischer Strom fließen kann, müssen sich beide Strombeiträge zu null kompensieren. Da der Ohmsche Strom proportional zur Spannungsdifferenz und der Thermodiffusionsstrom proportional zur Temperaturdifferenz ist, ergibt sich aus dieser Bedingung eine Proportionalität von Spannungs- und Temperaturdifferenz entsprechend Gl. (1). Dies wird im folgenden ausgeführt.

Wir stellen zuerst fest, daß die im Voltmeter gemessene Differenz (10) des elektrochemischen Potentials als Wegintegral über seinen Gradienten entlang der drei Leiterabschnitte zwischen den Voltmetereingängen a und b (s. Abb. 1) ausgedrückt werden kann:

$$U = \int_a^b \vec{ds} \cdot \vec{\nabla} \varphi_{e-ch} \tag{11}$$

Da das elektrochemische Potential nach (7) an den Lötstellen jeweils stetig ist, gibt es — ausgedrückt durch das elektrochemische Potential φ_{e-ch} — keine Beiträge zu (11) von den Lötstellen. Andererseits gilt für die Thermospannung der exakte Ausdruck

$$U = -\int_a^b Q dT = -\int_a^b Q \vec{\nabla} T \cdot \vec{ds}. \tag{12}$$

Falls die Seebeck-Koeffizienten beider Metalle nicht von der Temperatur abhängen, reduziert sich Gl. (12) auf Gl. (1). Durch Vergleich der Integranden der Wegintegrale (11) und (12) finden wir die Gleichung

$$-\vec{\nabla} \varphi_{e-ch} = Q \cdot \vec{\nabla} T, \tag{13}$$

welche die lokale Form des Thermospannungsgesetzes darstellt. Man kann nun zeigen, daß diese Beziehung (13) aus der Thermodiffusion der Leitungselektronen resultiert. Dies gilt in gleicher Weise für Metalle wie für Halbleiter.

Ströme diffundierender Teilchen: Diffusion, Drift und Thermodiffusion: Diffusionsvorgänge sind immer Ausgleichsvorgänge. Der Diffusionsstrom von Teilchen ist so gerichtet, daß er eine vorhandene Inhomogenität der Teilchendichte $n(\vec{r})$ ausgleicht. Dies wird durch das Ficksche Gesetz für die Diffusionsstromdichte

$$\vec{j}(\vec{r})|_{\mathrm{Diff}} = -D \vec{\nabla} n(\vec{r}), \tag{14}$$

in dem D den Diffusionskoeffizienten darstellt, ausgedrückt. Ein Wärmestrom zielt dagegen auf den Ausgleich der Temperatur. Dem entspricht das Fouriersche Gesetz

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T \tag{15}$$

für die Wärmestromdichte $\vec{q}$, in dem λ die Wärmeleitfähigkeit bezeichnet. In diesem einfachen Bild von Diffusionsvorgängen kommt die Thermodiffusion aber nicht vor!

Die anschaulich verständlichen Ausdrücke (14) und (15) sind nicht vollständig: Ersterer gilt nur bei konstanter Temperatur, letzterer nur bei konstanter Dichte. Zusätzlich gibt es "Kreuzterme", proportional zu $(-\vec{\nabla} T)$ zur Teilchenstromdichte und proportional zu $(-\vec{\nabla} n)$ zur Wärmestromdichte. Der Beitrag des Temperaturgradienten $\vec{\nabla} T$ zur Teilchenstromdichte beschreibt die Thermodiffusion. Der Ausdruck für die Stromdichte dieses Thermodiffusionsstroms wird im folgenden Abschnitt abgeleitet (Gl. (24)). (Mathematisch gesprochen stellen der Diffusionskoeffizient D in (14) und die Wärmeleitfähigkeit λ in (15) nur die Diagonalelemente einer 2×2 Matrix von Koeffizienten in den allgemeinen Ausdrücken für $\vec{j}$ und $\vec{q}$ bei gegebenem Dichte- und Temperaturgradient dar. Dazu kommen zwei Außerdiagonalelemente der Koeffizientenmatrix, welche die "Kreuzterme" in den Ausdrücken für $\vec{j}$ und $\vec{q}$ liefern. Daß diese Kreuzterme nicht ebenso unmittelbar plausibel gemacht werden können wie die Hauptterme (14) und (15), zeigt sich auch darin, daß ihre Koeffizienten nicht wie D und λ immer positiv sind.)

Leider gilt die oben gegebene Darstellung des Ausgleichs von Dichteinhomogenitäten durch Diffusion (Gl. (14)) nur für ungeladene diffundierende Teilchen. Für Ladungsträger ist sie unvollständig! Eine Anhäufung von gleichnamig geladenen Teilchen erzeugt nämlich ein elektrisches Feld, welches die Ladungen zusätzlich zum Diffusionsvorgang auseinandertreibt. Für die Stromdichte eines solchen durch ein elektrisches Feld angetriebenen "Driftstroms" gilt der Ausdruck

$$\vec{j}(\vec{r})|_{\mathrm{Drift}} = l_{11}\vec{E}(\vec{r})\,, \tag{16}$$

worin $\vec{E}$ die elektrische Feldstärke ist und der Transportkoeffizient l_{11} über die Beziehung

$$l_{11} = -\sigma/e \tag{17}$$

mit der spezifischen Leitfähigkeit σ zusammenhängt. Man kann zeigen (siehe z. B. [4], daß die Gesamtstromdichte aus Diffusions- und Driftstrom durch den Ausdruck

$$\vec{j}(\vec{r})|_{\mathrm{Diff+Drift}} = -l_{11}\vec{\nabla}\varphi_{e-ch}(\vec{r}) \tag{18}$$

gegeben ist, den man erhält, wenn man in Gl. (16) den Gradienten des elektrischen Potentials durch jenen des elektrochemischen Potentials (8) ersetzt.

Berechnung des Thermodiffusionsstroms

Wir stellen uns vereinfacht vor, daß ein Elektron am Orte $\vec{r}$ zuletzt im Abstand der mittleren freien Weglänge l von $\vec{r}$ gestreut wurde, wobei der Betrag seiner Geschwindigkeit den Mittelwert $\overline{v}(T)$ angenommen haben soll, welcher der dort herrschenden Temperatur T entspricht. Das bedeutet: Ein Elektron am Ort $\vec{r}$ mit Flugrichtung $\hat{v}$ besitzt die Geschwindigkeit $\hat{v}\cdot\overline{v}(T(\vec{r}-l\cdot\hat{v}))$ (Abb. 9). Die mittlere Elektronengeschwindigkeit $\langle\vec{v}\rangle_{\vec{r}}$ am Ort $\vec{r}$ erhält man daraus durch Mittelung über die Flugrichtung $\hat{v}$ als

$$\begin{aligned}\vec{u}(\vec{r}) &\equiv \langle\vec{v}\rangle_{\vec{r}} \\ &= \int \frac{d\Omega}{4\pi}\hat{v}\cdot\overline{v}\left(T(\vec{r}-l\hat{v})\right)\,.\end{aligned} \tag{19}$$

Entwickelt man

$$T(\vec{r}-l\hat{v}) \approx T(\vec{r}) - l\hat{v}\cdot\vec{\nabla}T(\vec{r}) \tag{20}$$

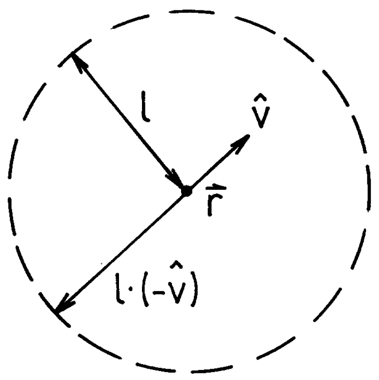

Abbildung 9: Zur Berechnung des Thermodiffusionsstroms.

und

$$\overline{v}\big(T(\vec{r}-l\hat{v})\big) \approx v(T(\vec{r})) - l\hat{v}\cdot\vec{\nabla}T(\vec{r})\frac{d\overline{v}}{dT}\,, \tag{21}$$

so erhält man

$$\vec{u}(\vec{r}) = -\frac{l}{3}\frac{\partial\overline{v}}{\partial T}\cdot\vec{\nabla}T(\vec{r})\,. \tag{22}$$

Der unterschiedliche Betrag der Geschwindigkeit, entsprechend der unterschiedlichen kinetischen Energie, von aus verschiedenen Richtungen angeflogenen Elektronen ergibt also eine resultierende mittlere Strömungsgeschwindigkeit in der Richtung entgegengesetzt zum Temperaturgradienten. Dies ist das Phänomen der Thermodiffusion! Die entsprechende Stromdichte erhält man mit (22) als

$$\vec{j}(\vec{r})|_{\text{Thermodiff.}} = n\cdot\vec{u}(\vec{r}). \tag{23}$$

Dieses Ergebnis läßt sich mit Einführung eines Transportkoeffizienten l_{12} ausdrücken als

$$\vec{j}(\vec{r})|_{\text{Thermodiff.}} = -l_{12}\vec{\nabla}T(\vec{r})/T. \tag{24}$$

Für l_{12} ergibt der Vergleich mit Gl. (22) und (23)

$$l_{12} = \frac{l}{3}nT\frac{d\overline{v}}{dT}\,. \tag{25}$$

Kompensation des Thermodiffusionsstroms bei Stromlosigkeit und absolute Thermokraft
Unter Bedingungen, bei denen kein elektrischer Strom fließen kann, müssen sich die Summe (18) von Diffusions- und Driftstrom und der Thermodiffusionsstrom (24) gerade kompensieren. Daraus folgt:

$$\vec{\nabla}\varphi_{e-ch} = -\frac{l_{12}}{l_{11}}\frac{\vec{\nabla}T}{T}\,. \tag{26}$$

Diese Gleichung drückt aus, daß ein Temperaturgradient im Inneren eines Leiters von einem Gradienten des elektrochemischen Potentials begleitet wird. Damit haben wir das Thermospannungsgesetz (13) mit dem Ausdruck

$$Q = l_{12}/(Tl_{11}) \tag{27}$$

für die absolute Thermokraft abgeleitet.

Es ist zu bemerken, daß bei einer genaueren Berechnung des Thermodiffusionsstroms in Metallen die Abhängigkeit der freien Weglänge der Elektronen von ihrer Energie eine wichtige Rolle spielt [4]. Diese Energieabhängigkeit kann für verschiedene Streumechanismen der Leitungselektronen sehr verschieden sein. Infolgedessen hängt die absolute Thermokraft eines Metalls stark vom dominierenden Streumechanismus ab. Dies erklärt die zuweilen empfindliche Abhängigkeit der Thermokräfte von Metallen von Dotierungen oder Kristallfehlern, welche den Streumechanismus der Leitungselektronen stark verändern können.

6 Wo sitzen die elektrischen Ladungen, welche die Thermospannung erzeugen?

Da wir gesehen haben, daß die an einem Thermoelement gemessene Thermospannung eine rein elektrostatische Potentialdifferenz darstellt, wenden wir uns nun der Frage zu, durch welche elektrischen Ladungen diese Potentialdifferenz erzeugt wird.

Wie unten gezeigt wird, bleibt auch in Gegenwart eines stationären Temperaturgradienten im Inneren eines homogenen leitenden Materials die Ladungsneutralität bestehen. Die elektrischen Ladungen, welche zur Erzeugung der Thermospannung nötig sind, können daher nur an den Oberflächen dieser Leiter sitzen. Die Grenzflächen zwischen den verschiedenen Leitern an den Lötstellen sind darin einzuschließen.

Über die Verteilung dieser Ladungen gibt uns der Verlauf des elektrostatischen Potentials $\varphi(\vec{r})$ (Abb. 10) Aufschluß.

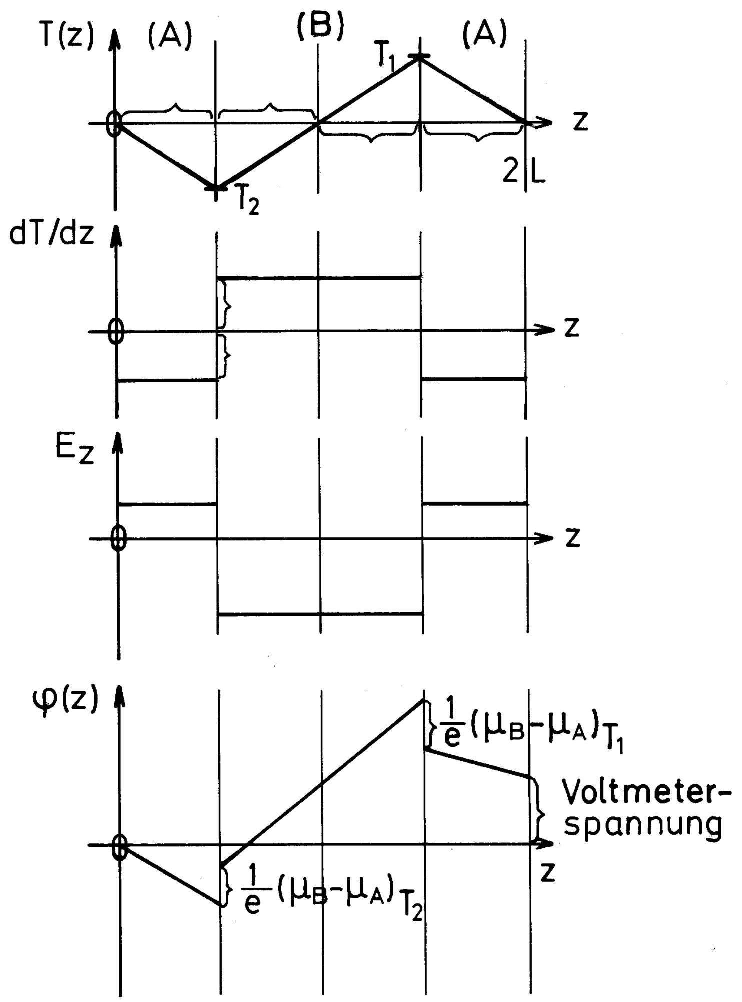

Abbildung 10: Verlauf von Temperatur T, Temperaturgradient dT/dz, elektrischer Feldstärke (in Drahtrichtung) E_z und elektrostatischem Potential φ im Thermoelement Abbildung 1 (schematisch für $Q'_B < Q'_A < 0$).

Dieser Potentialverlauf ergibt sich in derselben Näherung aus

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi \tag{28}$$

als

$$\varphi(\vec{r}) = -Q' \cdot \delta T(\vec{r}) + \varphi_0 \tag{29}$$

ergibt. Dabei sind der Koeffizient Q' und die Integrationskonstante φ_0 für beide Leiter verschieden. $\varphi(\vec{r})$ muß an den Grenzflächen die Bedingungen (7) erfüllen.

Für die Ladungsverteilung kommen wir zu dem in Abbildung 11 gezeichneten qualitativen Bild (für $Q'_B < Q'_A < 0$). An den Kontaktstellen ist der elektrischen Doppelschicht eine positive oder negative Grenzflächenladung überlagert. Außerdem sitzen Ladungen auf den äußeren Oberflächen der Leiter, vornehmlich in der Nähe der Kontaktstellen.

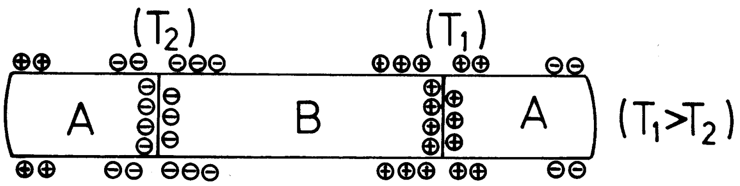

Abbildung 11: Ladungsverteilung auf Ober- und Grenzflächen eines Thermoelements (schematisch).

Die Größe der gesamten positiven bzw. negativen Ladung q bzw. $(-q)$, welche die Thermospannung erzeugt, können wir entsprechend Abbildung 12 abschätzen als

$$q = \varepsilon_0 L(Q_A - Q_B)(T_1 - T_2). \tag{30}$$

Für die Zahlenwerte $Q_A - Q_B = 10^{-3}$ V/Grad, $\mathrm{T}_1 - \mathrm{T}_2 = 100$ K und $L = 0.1$ m erhalten wir die Größenordnung $q = 10^{-13}$ Cb. Dies ist eine sehr kleine Ladungsmenge von etwa 10^6 Elementarladungen, deren elektrisches (und bei Drehung: magnetisches) Feld außerhalb der Leiter meines Wissens bisher nicht gemessen wurde.

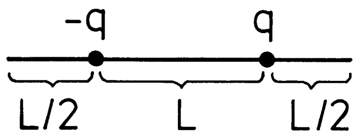

Abbildung 12: Zur Abschätzung der Größe der elektrostatischen Aufladung eines Thermoelements.

Beweis der Ladungsneutralität im homogenen Leiterinneren

Wir zeigen, daß sich im Inneren der beiden Leiter A und B keine Ladungen befinden. Mit (8) und (28) erhalten wir aus (26) und (27) für die elektrische Feldstärke $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$

$$\vec{E} = \left(Q - \frac{1}{e}\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_n \right) \vec{\nabla} T - \frac{1}{e}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \vec{\nabla} n\,. \tag{31}$$

Den Koeffizienten von $\vec{\nabla} T$ auf der rechten Seite bezeichnen wir mit Q'. Bilden wir die Divergenz des Ausdrucks (31), wobei wir eine von einer Temperaturabhängigkeit herrührende räumliche Veränderlichkeit des Koeffizienten Q' und der Ableitung $(\partial\mu/\partial n)_T$ vernachlässigen, so erhalten wir vermöge der Maxwellgleichung

$$-e\delta n(\vec{r})/\varepsilon_0 = \mathrm{div}\ \vec{\mathrm{E}}(\vec{\mathrm{r}}) \tag{32}$$

für die Ladungsdichte $-e\delta n(\vec{r})$ die Gleichung

$$-e\delta n(\vec{r}) = \varepsilon_0 \left(Q'\Delta T(\vec{r}) - \frac{1}{e}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T \Delta n(\vec{r}) \right). \tag{33}$$

Δ bezeichnet den Laplaceoperator. Da aus der Wärmeleitungsgleichung

$$C\dot{T} - \lambda\Delta T = 0, \tag{34}$$

worin C die spezifische Wärme pro Volumen angibt, im angenommenen stationären Fall folgt

$$\Delta T(\vec{r}) = 0\,, \tag{35}$$

reduziert sich die Gleichung (33) für die Ladungsdichte auf

$$\Delta n(\vec{r}) = \xi^{-2}\delta n(\vec{r}), \tag{36}$$

worin

$$\xi = \left(\frac{\varepsilon_0}{e^2}\left(\frac{\partial\mu}{\partial n}\right)_T\right)^{1/2} \tag{37}$$

eine Länge von atomarer Größenordnung bezeichnet. Die Lösung der Differentialgleichung (36) fällt ins Innere der Leiter im Maßstab dieser Länge ξ exponentiell auf null ab. (Es sei auf folgende Analogie aufmerksam gemacht: In der Londonschen Theorie der Supraleitung folgt aus der mathematisch mit (36) äquivalenten Gleichung für die magnetische Induktion $\vec{B}$ die Verdrängung des $\vec{B}$-Feldes aus dem Innern eines Supraleiters (Meißner-Ochsenfeld-Effekt) [4].)

Im makroskopischen Längenmaßstab gilt somit im Leiterinneren

$$\delta n(\vec{r}) = 0\,. \tag{38}$$

Die gesuchten Ladungen können also nur auf den Grenzflächen an den Leiterkontakten und den Leiteroberflächen sitzen!

7 Nichtstationäre Bedingungen

Es bleibt zu fragen, was gilt, wenn die Lötstellen des Thermoelements von den Wärmebädern getrennt werden und die Temperatur sich ausgleicht:
Wird der Temperaturausgleich durch die gewöhnliche Wärmeleitungsgleichung (34) beschrieben? Gilt Beziehung (13) noch? Wo sitzen die elektrischen Ladungen während des Temperaturausgleichs?

Für eine unendlich ausgedehnte Leiterplatte, in der als Anfangsbedingung ein konstanter Temperaturgradient quer durch die Platte (z-Richtung) vorgegeben ist, ist das Ergebnis [5] in Abbildung 13 gezeigt. Aus den anfänglichen Oberflächenladungen werden im Zuge des Temperaturausgleichs Raumladungen. Das Innere eines Leiters, dessen Temperatur räumlich und zeitlich variiert, ist also nicht wie bei stationären Bedingungen elektrisch neutral, sondern (schwach) geladen!

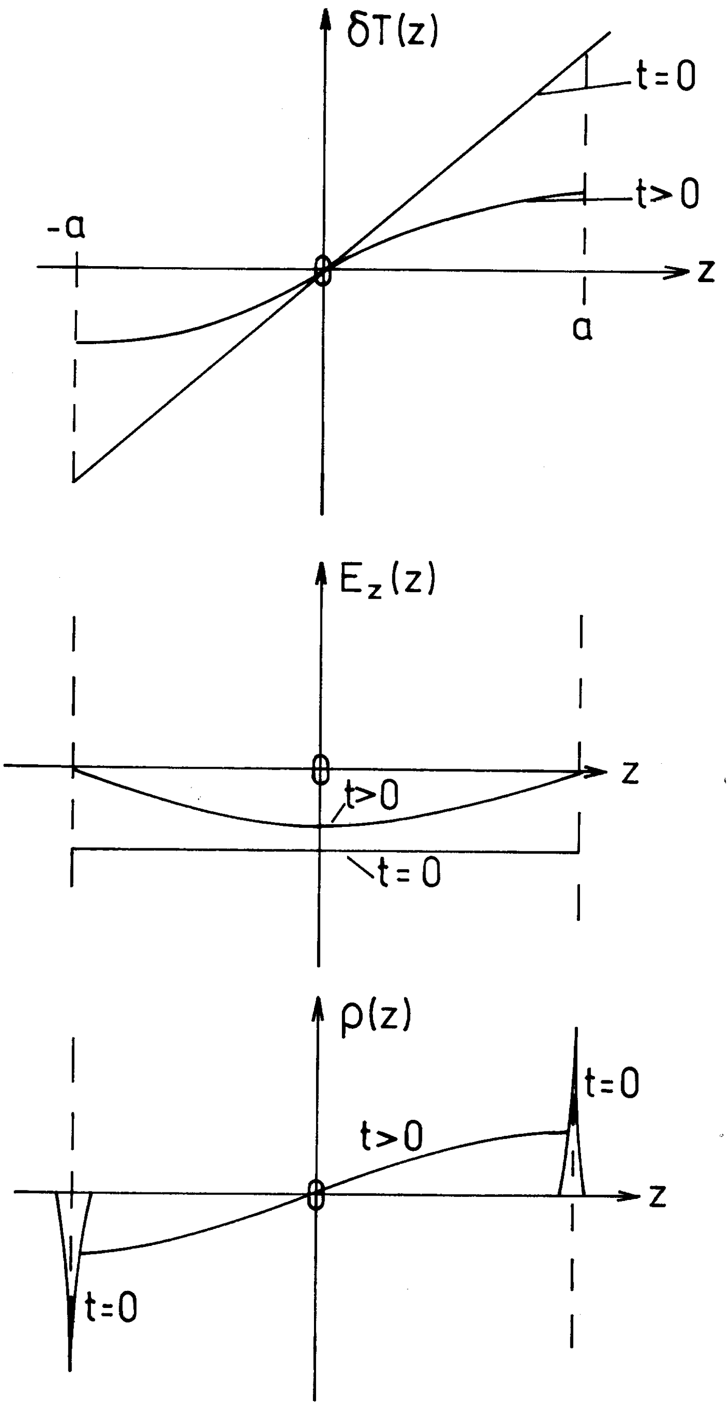

Abbildung 13: Verlauf von Temperatur, elektrischer Feldstärke und elektrischem Potential zum Anfangszeitpunkt $t = 0$ und zu einer späten Zeit $t > 0$ quer zu einer leitenden Platte, deren Oberflächen anfänglich auf verschiedener Temperatur waren. Die Platte ist nach außen elektrisch isoliert.

8 Zusammenfassung

Wir haben gesehen, daß die physikalische Ursache der Thermospannung die Thermodiffusion ist. Bei Stromlosigkeit muß der Thermodiffusionsstrom durch einen Gradienten des elektrochemischen Potentials kompensiert werden, welcher zur Thermospannung führt. Obwohl zum elektrochemischen Potential im allgemeinen nicht nur das elektrostatische Potential, sondern auch das nichtelektrische chemische Potential beiträgt, ist die am Thermoelement gemessene Thermospannung rein elektrostatischen Ursprungs. Die elektrischen Ladungen, welche dieses elektrische Potential erzeugen, befinden sich unter stationären Bedingugen nicht im Innern der Leiter, sondern auf den Grenzflächen an den Kontaktstellen (Lötstellen) und auf den Leiteroberflächen. Unter nichtstationären Bedingungen wird der langsame Temperaturausgleich von (im allgemeinen schwachen) Raumladungen und Strömen im Inneren der Leiter begleitet.

Literatur

[1] D.K.C. MacDonald: Thermoelectricity: An Introduction to the Principles. 1962, Wiley, New York.

[2] J.S. Dugdale: The Electrical Properties of Metals and Alloys. 1977, Edward Arnold, London.

[3] Bergmann-Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2, Elektromagnetismus, 8. Auflage, 1999, W. de Gruyter, Berlin.

[4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin: Solid State Physics. 1976, Holt, Rinehart and Winston, New York.

[5] J. Jäckle, unveröffentlicht.