

ЗЕЕБЕК-ЭФФЕКТ В КОЛЛОИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ¹© 2021 г. Ю. Шикина^a, В. Шикин^b, *

^aМеждисциплинарная лаборатория по нанометрии и супрамолекулярной организации, Нанонауки и инновации для материалов в области медицины и энергетики, Комиссариат ядерной энергетики, Национальный центр научных исследований, Университет Париж-Сакле, Центр ядерных исследований Сакле, Жиф-Сюр-Иветт, F-91191 Франция

^bИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

*e-mail: shikin@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 01.09.2020 г.

После доработки 27.02.2021 г.

Принята к публикации 24.03.2021 г.

Предложен формализм, сопрягающий информацию о термоэлектрическом эффекте Зеебека в хорошо проводящих средах и родственном термодиффузионном процессе Соре в нейтральных растворах. Обсуждаются причины двухэтапности в развитии эффекта Зеебека для стабилизированных коллоидных электролитов. В “начальной стадии” (Initialstate) речь идет о термодиффузионных явлениях в собственном (стабилизирующем) электролите. Следующий, “вторичный этап” (Steadystate) возникает с началом осязаемого термодиффузионного перемещения малоподвижных коллоидов. Показано, каким образом квазинейтральные коллоиды способны принимать участие в формировании поля Зеебека на “начальной стадии” и на “вторичном этапе” термоэлектрической кинетики. Предсказания качественно верно отвечают действительности. Отмечено сходство между формальными свойствами эффекта Зеебека в разбавленных электролитах при наличии в растворе градиента температуры и эффектом Холла в слабо легированном полупроводнике, возмущенном скрещенными магнитным и электрическим полями.

Ключевые слова: термоэлектричество, разность потенциалов, коллоидные частицы, стабилизирующий электролит, ядро многозарядного коллоида, дебаевская длина экранирования

DOI: 10.31857/S0424857021090085

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] водная феррожидкость, содержащая стабилизированные коллоидные частицы и ферро/ферриснионид редокс – добавки, была использована при заполнении жидкой термоэлектрической ячейки альтернативой стандартному электролитному раствору. Процедура стабилизации дает возможность избежать коагуляции в DLVO-коллоидной фракции раствора. Как показано Дерягиным и Ландау [2] (в дальнейшем и авторами книги [3], что послужило основанием для аббревиатуры DLVO), наличие дебаевских экранирующих оболочек вокруг каждого из заряженных DLVO-коллоидов порождает отталкивание между ними на дебаевских расстояниях λ_0 , препятствующее коагуляции примесной фракции.

Особенно наглядны проявления стабилизации разбавленных DLVO-растворов (так здесь и ниже

мы называем для краткости несимметричный полиэлектролит с DLVO-коллоидными частицами в качестве примесной фракции раствора) в области

$$n_{\odot} R^3 \ll 1, \quad R = (R_0 + \lambda_0), \quad (1)$$

где n_{\odot} – объемная плотность растворенных частиц, R_0 – затравочный радиус DLVO-коллоида, λ_0 – характерная длина экранирования за счет конечной плотности подвижных носителей собственного электролита. В условиях (1) стабилизированный DLVO-раствор остается однородным, что важно для приложений и трактовки происходящего в разреженном газе коллоидов.

Как и все примеси, коллоиды увлекаются тепловым потоком, перемещаясь от нагретого края кюветы с раствором к холодному (эффект Соре). Прямые его наблюдения осложнены необходимостью мер по стабилизации. В результате термодиффузионные перемещения коллоидных частиц удастся наблюдать лишь в связке с эффектом Зеебека для стабилизирующего электролита.

¹ По материалам доклада на 15-м Международном совещании “Фундаментальные проблемы ионники твердого тела”, Черноголовка, 30.11.–07.12.2020.

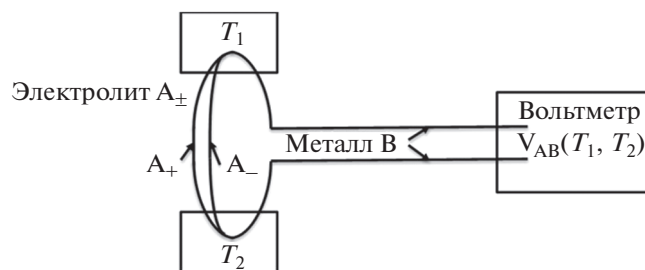


Рис. 1. Схема ячейки для измерения эффекта Зеебека в плоской кювете с электролитом. Электролит A_{\pm} содержит две проводящие компоненты: A_+ и A_- . Температуры связаны неравенством $T_1 > T_2$, чтобы избежать эффектов конвекции в объеме жидкого электролита. Вольтметр (по определению) имеет бесконечное входное сопротивление.

Разные значения транспортных коэффициентов заряженных составляющих раствора ведут к нарушению его локальной нейтральности, создавая предпосылки для развития зеебек-эффекта в объеме стабилизирующего электролита (электрическая разность потенциалов кинетического происхождения; ферромагнитные и редокс-свойства стабилизирующей части электролита здесь не важны). При этом, согласно данным [1], коллоиды, являясь в DLVO-представлении нейтральными, влияют на зеебек-электростатику в меру объемной плотности коллоидной фракции раствора. Возможные причины такого влияния обсуждаются в данной работе.

1. НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ (INITIAL STATE) РАЗВИТИЯ ЭФФЕКТА ЗЕЕБЕКА В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ

При наличии градиента температуры в растворе возникают потоки двух типов: транспорт собственных ионов стабилизирующего электролита и термодиффузионное перемещение газа коллоидов. Источником электрических полей в неоднородно нагретом коллоидном растворе является стандартный зеебек-эффект в стабилизирующем электролите. Для того, чтобы понять, где при этом в “начальной стадии” оказывается важной конечная плотность n_0 нейтральных и неподвижных коллоидов, обратимся к расчетным деталям зеебек-эффекта в стабилизирующем электролите.

А. Предваряя изложение содержания самой задачи, определим ее место в общей феноменологической теории термоэлектрических явлений. Речь идет о законе Ома, записанном в форме (см. [4], § 25)

$$\vec{j} = \sigma(\vec{E} - \beta \nabla T). \quad (2)$$

Здесь σ – обычная проводимость, \vec{E} – напряженность электрического поля в объеме проводника, β – его феноменологическая тепловая характеристика.

В терминах (2) интересующая нас электродвижущая сила $V_{\text{Seeb}}^{\text{max}}$ (максимальный эффект Зеебека на концах термодиффузионной пары в состоянии без результирующего тока) равна

$$V_{\text{Seeb}}^{\text{max}} = \int_{T_1}^{T_2} (\beta_1 - \beta_2) dT, \quad (3)$$

определяя масштаб эффекта Зеебека в силовом сценарии термоэлектрической кинетики. Мы называем сценарий (2), (3) силовым, так как формула (3) не содержит диффузионных вкладов в определение $V_{\text{Seeb}}^{\text{max}}$. Разница между силовым и электродиффузионным сценариями формирования эффекта Зеебека поясняется в Приложении на более “прозрачном” (упрощена геометрия, известны все константы) примере возникновения холловской разности потенциалов (аналог эффекта Зеебека в поле сил Лоренца) в собственном полупроводнике, помещенном в скрещенные магнитное и электрическое поля (см. [4], § 21).

В термоячейке [1] стыкуются не два, а три “провода”: металлический с константой β_{met} и два электролитных с разными значениями β_{\pm} (см. рис. 1, поясняющий определение каналов, участвующих в формировании поля Зеебека). Одна из возможностей говорить о поле Зеебека в электролитах, оставаясь в русле общих представлений о его происхождении, связана с процедурой усреднения характеристик электролита до уровня, позволяющего использовать эффективное значение β_{eff} (β_+, β_-) в качестве единого параметра электролитного канала. Реализация такого “силового” сценария в условиях “начальной стадии” для коллоидного электролита излагается ниже.

Б. По аналогии с (2) имеем:

$$j_+ = \sigma_+(E - \beta_+ \nabla T), \quad (4)$$

$$j_- = \sigma_-(E - \beta_- \nabla T). \quad (5)$$

Здесь σ_+ – проводимость в j_+ канале, σ_- – проводимость в j_- канале.

Раздельное существование потоков j_+ и j_- с едиными силовыми полями, их возбуждающими, типично для линейного транспорта в полупроводниках. Показателен в этом смысле эффект Холла для собственных полупроводников, где само его существование определяется разностью ($j_+ - j_-$) (см. Приложение).

Продолжая тему, находим, что термопара, содержащая металл и собственный полупроводник с носителями разных знаков и разными подвижностями допускает единообразное определение силового эффекта Зеебека в следующей форме.

Полный ток

$$j_+ + j_- = (\sigma_+ + \sigma_-) E - (\sigma_+ \beta_+ + \sigma_- \beta_-) \nabla T \quad (6)$$

или

$$j_+ + j_- = (\sigma_+ + \sigma_-) \left[E - \frac{(\sigma_+ \beta_+ + \sigma_- \beta_-)}{(\sigma_+ + \sigma_-)} \nabla T \right]. \quad (7)$$

Сравнивая (2) и (7), имеем

$$\beta_{\text{eff}} = \frac{(\sigma_+ \beta_+ + \sigma_- \beta_-)}{(\sigma_+ + \sigma_-)}, \quad (8)$$

что и требовалось засвидетельствовать.

Резюмируя, можно сказать, что термопара, содержащая металл и собственный полупроводник с носителями разных знаков (а также разными подвижностями) допускает единообразное определение силового эффекта Зеебека в форме

$$V_{\text{Seeb}}^{\text{max}} = \int_{T_1}^{T_2} (\beta_{\text{мет}} - \beta_{\text{eff}}) dT. \quad (9)$$

Формула (9) в полной мере относится и к разбавленным, коллоидным электролитам, электрически активная часть которых обладает свойствами собственного электролита. Стабилизирующая основа этих заряженных растворов должна быть именно “собственной”, обеспечивая образование дебаевских нейтрализующих оболочек вокруг каждого из DLVO-коллоида.

В. Традиционно эффект Зеебека в разбавленных электролитах трактуется в электродиффузионной манере с упором на существование эффекта Соре в нейтральных разбавленных растворах. Формальной основой при этом является выражение для тока \vec{j} в форме

$$\vec{j}_{\pm} = \alpha_{\pm} \nabla \mu_{\pm} - \beta_{\pm} \nabla T \quad (10)$$

из линейной неравновесной термодинамики (см. [5–7] § 59). Здесь μ_{\pm} имеет смысл электрохимического потенциала подвижных частиц, т.е. содержит диффузионную составляющую и предположение о выполнении соотношений Эйнштейна между подвижностями и коэффициентами диффузии зарядов, принимающих участие в формировании потоков.

Разница между сценариями (2) и (9) хорошо видна при наличии информации о релаксационных процессах установления стационарных потоков, поддерживающих поле Зеебека (см. обзоры [8, 9]). В рамках стационарных измерений, представленных, к примеру, данными [1], уловить эту разницу сложно. Хотя формально – она весьма существенна (см. дискуссию по теме в Приложении).

Схема (9), (8) дает возможность разобраться с участием нейтральных DLVO-коллоидов в формировании эффекта Зеебека на “начальной стадии”. Эта фракция влияет на проводимость компонент, причем по разному для σ_+ и σ_- . Согласно [10], DLVO-коллоиды участвуют в эффективной проводимости раствора, сопрягаясь потоками с объемом на границах дебаевских оболочек. Сами оболочки содержат смесь противоионов разного знака, причем одна из компонент (для определенности, j_+ со знаками зарядов, обратными заряду Z центрального ядра) представлена в оболочке с избытком по сравнению с ее объемным значением. Другая j_- , напротив, сильно обеднена по сравнению с объемом. В результате

$$\tilde{\sigma}_+(n_0) = \sigma_0^+ \left[1 + 4\pi R^3 n_0 \frac{(\gamma_+ - 1)}{(\gamma_+ + 2)} \right], \quad (11)$$

$$\gamma_+ = \sigma_0^+ / \sigma_0^+ > 1,$$

$$\tilde{\sigma}_-(n_0) = \sigma_0^- \left[1 + 4\pi R^3 n_0 \frac{(\gamma_- - 1)}{(\gamma_- + 2)} \right], \quad (12)$$

$$\gamma_- = \sigma_0^- / \sigma_0^- < 1,$$

где σ_0^- и σ_0^+ – эффективные проводимости дебаевских оболочек.

Независимые измерения [1] эффективной проводимости $[\tilde{\sigma}_+(n_0) + \tilde{\sigma}_-(n_0)]$ указывают на ее линейный рост в функции от плотности коллоидов n_0

$$\frac{[\tilde{\sigma}_+(n_0) + \tilde{\sigma}_-(n_0)] - (\sigma_0^+ + \sigma_0^-)}{(\sigma_0^+ + \sigma_0^-)} \propto n_0, \quad (13)$$

факт, содержащийся в определениях (11), (12) (см. также вставку относительно проводимости к рис. 2). Что касается разделения компонент $\tilde{\sigma}_+(n_0)$ и $\tilde{\sigma}_-(n_0)$ на основе (11), (12) и (7), (8) это пока технически затруднительно за отсутствием независимой информации о константах β_+, β_- из (7), (8) (экспериментальная информация [1] относительно β_{eff} (8) недостаточна для этой цели).

Тем не менее, основной экспериментальный факт из [1], чувствительность зеебек-эффекта в состоянии “начальная стадия” к плотности n_0

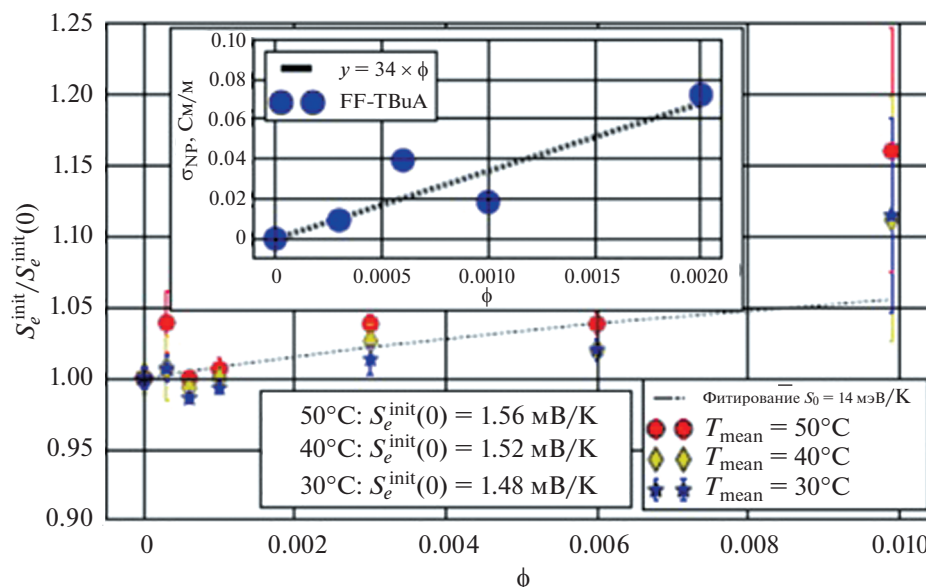


Рис. 2. Относительная величина зеебек-эффекта для его “начальной стадии” в функции от концентрации коллоидных частиц ϕ . Сам эффект $S_e^{\text{init}}(\phi)$ нормирован на его значение при $\phi = 0$ (обозначения из [1]). На вставке сверху – проводимость σ_{NP} коллоидного электролита в функции от ϕ . Очевидна линейная зависимость $\sigma_{NP}(\phi)$. Левая вставка снизу дает представление о величине $S_e^{\text{init}}(\phi = 0)$ для разных средних температур кюветы с электролитом.

нейтральных коллоидов, находит свое объяснение в рамках нашего формализма. Это происходит в меру чувствительности величины β_{eff} (8) к проводимостям σ_{\pm} , зависящим через (11), (12) от n_{\circ} . Данные [1] о проводимости и эффекте Зеебека в разбавленных коллоидных растворах собраны на рис. 2. На вставке к этому рисунку фиксируется линейный рост проводимости в функции от плотности коллоидных частиц (подтверждение предсказаний формулы (13)). Основная часть рис. 2 демонстрирует линейный рост эффекта Зеебека в функции от n_{\circ} в состоянии “начальная стадия”. Качественное объяснение этого эффекта и определяет содержание данного раздела.

2. ВТОРИЧНЫЙ ЭТАП (STEADYSTATE) ДЛЯ ТЕРМОДИФФУЗИИ В КОЛЛОИДНОМ РАСТВОРЕ

На “вторичном этапе”, когда становится осязаемой конечность подвижности DLVO-кластеров, намечается вопрос о силах электростатического происхождения, соучаствующих в формировании термодиффузионного движения коллоидов. В средней части кюветы с однородным полем Зеебека (аналогия с (P12) из Приложения) такие силы не возникают. На ее периферии DLVO-диполи стремятся попасть в зону с повышенным значением $\nabla E \neq 0$. И, что особенно интересно, взаимодействуя с границей, DLVO-кластеры теряют

интегральную нейтральность. Во всяком случае, так ведет себя дебаевский кластер (ион, окруженный дебаевской шубой) в задаче о силе изображения для заряженного комплекса вблизи плоской границы с разными значениями диэлектрической постоянной. Ее обсуждение оказывается критически важным не только для понимания деталей эффекта Зеебека в состоянии “вторичный этап” DLVO-коллоидного раствора, но и всей проблемы термоэлектрических явлений в симметричных (несимметричных) полиэлектролитах.

А. Известная задача о пондеромоторной силе $F(z)$ (силе изображения), действующей на заряд вблизи плоской границы с разными значениями диэлектрической постоянной, решается в предположении, что в объеме жидкости электропотенциал $\phi(\vec{r})$ является гармонической функцией координат [4], §7. Функция Грина $G_{\epsilon}(r - r')$ такой задачи является решением уравнения

$$\Delta G_{\epsilon}(r - r') = \frac{4\pi e}{\epsilon} \delta(r - r') \quad (14)$$

и отвечает потенциалу точечного заряда, расположенного в произвольной точке однородного пространства с диэлектрической постоянной ϵ .

Определению силы $F_{\epsilon}(z)$ предшествует решение интегрального уравнения на объемную плот-

ность зарядов $\rho(x-x', y-y', z)$ с гриновской функцией (14) и граничными условиями

$$\epsilon_1 E_n^{(1)} = \epsilon_2 E_n^{(2)}, \quad (15)$$

где $E_n^{(1)}$ и $E_n^{(2)}$ – суть нормальные компоненты электрических полей вдоль границы раздела с разными значениями диэлектрических постоянных ϵ_1 и ϵ_2 , отстоящей от положения затравочного заряда Q на расстоянии z .

Пондеромоторная сила $F_\epsilon(z)$ возникает как следствие взаимодействия точечного заряда Q с поверхностными зарядами $\sigma(x, y)$, расположенными вдоль границы раздела в связи с требованием (15). Ее значение оказывается равным

$$F_\epsilon(z) = \frac{Q^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)z^2}. \quad (16)$$

Значение ϵ_1 отвечает среде, в которой находится пробный заряд, знак $(\epsilon_1 - \epsilon_2) > 0$ отвечает отталкиванию ($F_\epsilon(z) > 0$).

Наличие силы $F_\epsilon(z)$ (16) влияет на свойства поверхностного натяжения в симметричных электролитах. Ионы обоих знаков отталкиваются от свободной поверхности жидкости, создавая поверхностный дефицит n_s

$$n_s = n_0 \int_0^\infty [\exp(zF_\epsilon(z)/T) - 1] dz \quad (17)$$

в распределении ионной плотности. Его наличие приводит к наблюдаемой перенормировке поверхностного натяжения границы пар/заряженная жидкость (см. [11–13]). Вычисления (17) в явном виде, с учетом (16), обнаруживают расходимость интеграла на больших z , чего не может быть в действительности.

Выход из положения обозначен в работах [11, 12]. Авторы обратили внимание на то, что в электролите функция Грина должна определяться не уравнением (14), а быть адекватной определениям (18)–(20), называемым в литературе задачей Пуассона–Дебая [13]. В этой задаче решается уравнение

$$\Delta\phi = \frac{4\pi}{\epsilon}\sigma(r), \quad \sigma(r) = |e|[n_+(r) - n_-(r)], \quad (18)$$

$$n_\pm(r) = n_0 \exp[\pm e\phi(r)/T], \quad (19)$$

$$r\phi(r)|_{r \rightarrow 0} \rightarrow Ze, \quad \phi(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0. \quad (20)$$

Здесь Ze – затравочный заряд в начале сферической системы координат, $\phi(r)$ – локальное значение электропотенциала, $n_\pm(r)$ – плотности зарядов в стабилизирующем электролите, ϵ – его ди-

электрическая постоянная, n_0 – равновесная плотность зарядов вдали от заряженного центра.

Ориентируясь на (18)–(20), надо менять гармоническую функцию Грина (14) на дебаевскую $G_{\text{Deb}}(r-r')$

$$G_\epsilon(r-r') \rightarrow G_{\text{Deb}}(r-r'). \quad (21)$$

При этом, согласно [11, 12], сила изображения $F_{\text{WO}}(z)$ имени Вагнера–Онсагера принимает вид

$$F_{\text{WO}}(z) \approx F_\epsilon(z) \exp\left(-\frac{2z}{\lambda_0}\right), \quad (22)$$

обеспечивая сходимость интеграла (17).

Перефразируем результат (22) для нужд DLVO-кластерной электростатики. Это нейтральное образование, приближаясь к границе раздела из объема электролита, должно приобретать конечный заряд, экспоненциально “оголяясь” в области $(z - R_0) < \lambda_0$. Необходимость коррекции показателя экспоненты (22): $z/\lambda_0 \rightarrow (z - R_0)/\lambda_0$ – диктуется конечностью размеров коллоида $R_0 \neq 0$, где R_0 – из (1). Подробно ее детали обсуждаются в серии работ Ошмы. Последняя из них (со ссылками на предыдущие) за номером [14] – представлена в списке литературы. Пояснения к эффекту Вагнера–Онсагера–Ошмы собраны в подписи к рис. 3.

Б. Соображения Вагнера–Онсагера (21), (22) о появлении конечной заряженности DLVO-кластеров вблизи границы раздела могут иметь отношение к наблюдаемому в [1] резкому спаду поля Зеебека при переходе от “начальной стадии” к “вторичному этапу” при малых значениях обогащения раствора коллоидной фракцией n_0 . С этой целью будем рассматривать аккумуляционный слой на бордюре кюветы по завершении “начальной стадии” процесса (“исходный аккумуляционный слой”) границей металл–электролит для коллоидов, дрейфующих к бордюру из объема электролита. Это означает, что сила Вагнера–Онсагера (22) будет иметь для них знак притяжения, способствуя внедрению заряженных коллоидов в “исходный аккумуляционный слой”. Важно, что заряд коллоидов противоположен заряду быстрых противоионов, формирующих “исходный аккумуляционный слой”. Именно быстрые противоионы уходят из ядер заряженных коллоидов на стадии стабилизации раствора. Они же формируют “исходный аккумуляционный слой”. А медленные коллоиды подтягиваются к металлизированному, “исходному аккумуляционному слою” силами Вагнера–Онсагера, нейтрализуя частично аккумуляционный слой быстрых противоионов. Реально происходящее с “падением” напряжения Зеебека из [1] представлено на рис. 4.

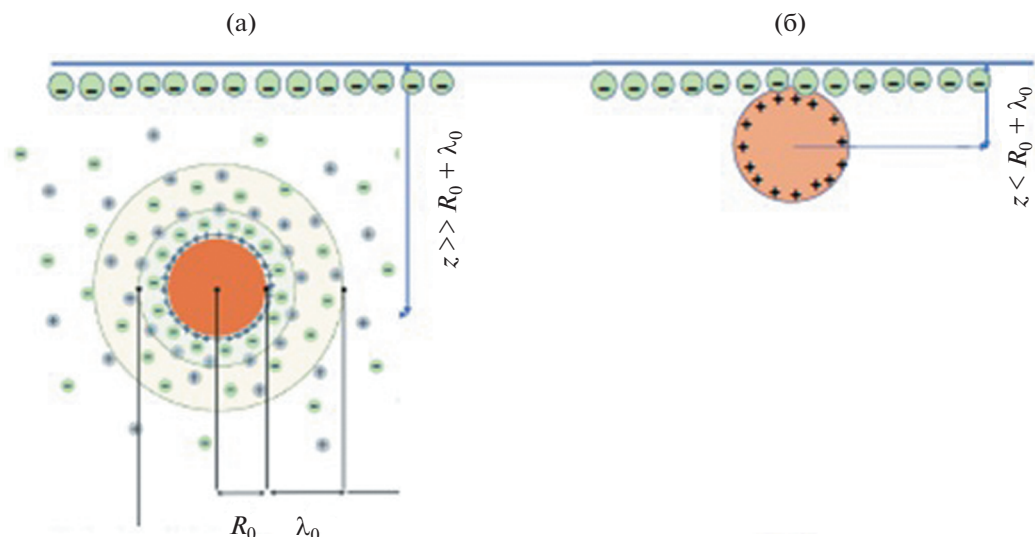


Рис. 3. Два положения DLVO-коллоида относительно металлизированного аккумуляционного слоя противоположно заряженных ионов на краю кюветы (представлено его геометрическим положением). (а) Центр коллоида находится вдали от фиксированной геометрической границы слоя; коллоид интегрально нейтрален. (б) Коллоид приблизился к металлической границе, так что внешняя часть его экранирующей шубы начинает касаться аккумуляционного слоя; коллоид в таком положении начинает, согласно (22), эффективно терять нейтральность и взаимодействовать с границей, нейтрализуя часть аккумуляционного заряда.

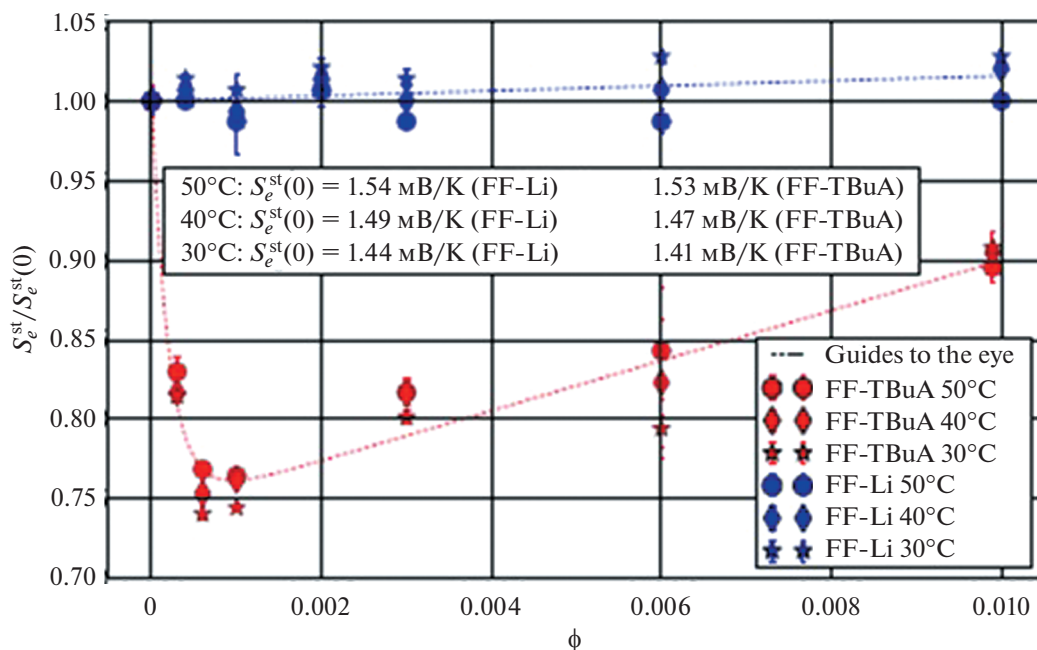


Рис. 4. Начальная стадия для поля Зеебека в состоянии Steadystate и малых значениях плотности коллоидов ϕ . Красные символы отвечают данным для коллоидов с относительно большими значениями затравочного заряда $Z \geq 50$. Здесь явно присутствует эффект Вагнера–Онсагера–Ошимы с происхождением, качественно представленным на рис. 3. Синий набор точек дает информацию об эффекте Зеебека для коллоидов с $Z \geq 1$. Для них эффект Вагнера–Онсагера–Ошимы близок к нулю (относительное значение эффекта Зеебека для разбавленного коллоидного электролита в состоянии Steadystate практически не зависит от ϕ).

ВЫВОДЫ

Предложен формализм, сопрягающий информацию о термоэлектрическом эффекте Зеебека в хорошо проводящих средах с родственным термодиффузионным процессом Сорета в нейтральных растворах.

Обсуждаются причины двухэтапности в развитии эффекта Зеебека для стабилизированных коллоидных электролитов. Показано, что в начальной стадии речь идет о термодиффузионных явлениях в собственном (стабилизирующем) электролите. Следующий, “вторичный этап” возникает с началом осязаемого термодиффузионного перемещения малоподвижных DLVO-коллоидов.

Прослежено, каким образом квазинейтральные DLVO-коллоиды способны принимать участие в формировании поля Зеебека на его “начальной стадии”. Разреженный газ коллоидов, обладающих аномально большой поляризуемостью за счет экранирующих оболочек, охватывающих каждый из них (коллоидов), влияет на диэлектрическую постоянную стабилизирующего электролита. Этого достаточно для участия фракции коллоидов в формировании поля Зеебека, что и наблюдается экспериментально [1].

В начальной стадии “вторичного этапа” термоэлектрической кинетики обращает на себя внимание резкое падение поля Зеебека, связанного с образованием аккумуляционного слоя на бордюре кюветы по завершении “начальной стадии” процесса (“исходный аккумуляционный слой”). В предлагаемом объяснении учитывается эффект Вагнера–Онсагера относительно поведения квазинейтрального коллоида вблизи границы металл/электролит. Находясь вблизи такой границы подвижный коллоид должен терять свою нейтральность, добавляя в “исходный аккумуляционный слой” заряды обратного знака. Суммарный заряд аккумуляционного слоя резко уменьшается, что и наблюдается экспериментально как падение поля Зеебека. Предсказания качественно верно отвечают наблюдениям [1].

Отмечено сходство между свойствами эффекта Зеебека в разбавленных электролитах при наличии в растворе градиента температуры и эффектом Холла в слабо легированном полупроводнике, возмущенном скрещенными магнитным и электрическим полями. Это дает возможность трактовать электродиффузионную версию эффекта Зеебека в холловских терминах.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Эффект Холла является одной из базисных методик в определении кинетических характеристик различных проводящих сред. В существующем виде используется силовая трактовка явления

(см. [4] § 21). Для оценки измеряемого холловского поля E_H^x достаточно приравнять его значение величине силы Лоренца F_{Lor}^x , действующей на свободные носители в объеме проводника

$$E_H^x = F_{Lor}^x, \quad F_{Lor}^x = \frac{e}{c}(v_y^+ - v_y^-)H_z, \quad (P1)$$

где v_y^\pm – транспортные скорости электронов и дырок вдоль OY , H_z – магнитное поле вдоль OZ (для корреляции с эффектом Зеебека в собственном электролите речь идет о собственном полупроводнике, где, как отмечалось в основном тексте, числа электронов и дырок равны между собой).

Выражение (P1) приближенно. В действительности стационар вида (P1) возникает в условиях, когда на краях $x = \pm d$ ограниченного проводящего канала под действием силы Лоренца F_{Lor}^x возникают \pm аккумуляционные слои, кулоновское поле которых компенсирует до стационарных пределов действие силы Лоренца. Этот стационар определяется не требованием (P1), а условием $j_x = 0$ по направлению, ограничивающему размеры канала. В развернутом виде имеем

$$ej_x^\pm = \sigma_{xx}^\pm \nabla \mu^\pm = 0, \quad (P2)$$

$$\mu^\pm = \pm e\varphi(x) + F_{Lor}^\pm x + T \ln(n^\pm/n_0), \quad (P3)$$

$$F_{Lor}^+ = \frac{e}{c}(v_y^+)H_z, \quad F_{Lor}^- = \frac{e}{c}(v_y^-)H_z. \quad (P4)$$

Здесь σ_{xx}^\pm – диагональная часть проводимости электронного и дырочного газов в магнитном поле, T – температура, $\varphi(x)$ – локальный электропотенциал в толще полупроводника, химическая часть электрохимического потенциала μ^\pm записана для классического газа электронов с равновесной плотностью $n_0 = n_0^+ = n_0^-$. О знаках: сила Лоренца одинакова для плюсов и минусов (в случае минуса знак меняется дважды: за счет скорости и за счет знака заряда), а знаки $e\varphi(x)$ разные для разных зарядов.

Более детально:

$$T\nabla\zeta_+ + F_{Lor}^+ + e\nabla\varphi = 0, \quad \nabla\zeta_\pm = \ln\left(\frac{n^\pm}{n_0}\right), \quad (P5)$$

$$T\nabla\zeta_- + F_{Lor}^- - e\nabla\varphi = 0. \quad (P6)$$

Их разность и сумма

$$2e\nabla\varphi + (F_{Lor}^+ - F_{Lor}^-) + T(\nabla\zeta_+ - \nabla\zeta_-) = 0, \quad (P7)$$

$$T(\nabla\zeta_+ + \nabla\zeta_-) + (F_{Lor}^+ + F_{Lor}^-) = 0. \quad (P8)$$

Очевидно, условие стационарности (P7) не сводится к требованию (P1).

Представляя плотности n_{\pm} в форме

$$n_+ = n_0(x) + \delta n(x), \quad n_- = n_0(x) - \delta n(x), \quad (\text{P9})$$

линеаризуя (P7) по $\delta n/n_0$, так что

$$2T \frac{\delta n(x)}{n_0} \approx 2\varphi + (F_{\text{Lor}}^+ - F_{\text{Lor}}^-)x, \quad (\text{P9a})$$

и загоняя (P9a) в уравнение Пуассона, имеем граничную задачу на $\varphi(x)$ о равновесии в холловском канале шириной $2d$

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = \frac{4\pi e}{\epsilon} \delta n, \quad -d \leq x \leq +d \quad (\text{P10})$$

с δn из (P9a) и константой ϵ , имеющей смысл эффективной диэлектрической постоянной раствора (полупроводника).

Уравнение (P10) нуждается в содержательных граничных условиях. Силы Лоренца создают аккумуляционные слои, появление которых генерирует потенциал $\varphi(x)$ внутри проводящей пластины толщиной $2d$. За пределами полупроводника электрическое поле должно пропадать. Этого можно достичь, если

$$\varphi(x) = -\varphi(-x), \quad \varphi'(\pm d) = 0. \quad (\text{P10a})$$

Возвращаясь к уравнению (P10), полагаем

$$\varphi(x) = \varphi_0(x) + \delta\varphi(x), \quad (\text{P11})$$

с частным интегралом

$$\varphi_0(x) = \frac{1}{2}(F_{\text{Lor}}^+ - F_{\text{Lor}}^-)x. \quad (\text{P12})$$

Однородное поле $\nabla\varphi_0$ занимает почти все пространство кюветы за исключением краевых областей размерами порядка дебаевских длин, где сосредоточены заряды, формирующие свойства потенциала $\varphi(x)$, а значит и поведение $\delta\varphi(x)$

$$\frac{d^2\delta\varphi}{dx^2} = \frac{1}{\lambda_0^2}\delta\varphi, \quad \lambda_0^{-2} = \frac{4\pi e^2 n_+}{\epsilon T}, \quad (\text{P13})$$

$$\varphi_0'(\pm d) + \delta\varphi'(\pm d) = 0, \quad \delta\varphi(x) = -\delta\varphi(-x), \quad (\text{P14})$$

где λ_0 – стандартная дебаевская длина, содержащая плотность свободных носителей собственного полупроводника.

Отсюда

$$\delta\varphi(x) = \delta\varphi(d) \text{sh}(x/\lambda_0), \quad (\text{P15})$$

$$\delta\varphi(+d) = \lambda_0 \varphi_0'(+d), \quad 0 \leq x \leq d.$$

Здесь $\varphi_0'(d)$ – из (P12).

Формулы (P11)–(P15) дают возможность обсудить разницу между предсказаниями (P1) и реальным положением дел в определении эффекта Холла. Если имеется возможность обнаруживать

действие силы Лоренца на подвижную систему зарядов в объеме среды (для определенности в центре канала конечной толщины $2d$), она действительно генерирует поле φ_0' (P12), совпадающее с полем (P1) с точностью до двойки. Но холловская герметрия измерений дает возможность следить за кулоновским полем не в центре проводящего канала, а на его границах $\pm d$. В этих точках общее холловское поле, возбуждаемое силами Лоренца, должно иметь нулевое значение (согласно условию (P14)). Наблюдаемым оказывается холловский потенциал V_H . Согласно (P11), (P12), (P15) он равен

$$V_H = (F_{\text{Lor}}^+ - F_{\text{Lor}}^-)d \left[\frac{\lambda_0}{d} \text{sh}\left(\frac{d}{\lambda_0}\right) + \frac{1}{2} \right]. \quad (\text{P16})$$

Очевидно, в оценку V_H серьезно вмешивается экранирующий параметр d/λ_0 , существование которого при работе со слабо проводящими средами рассуждения (P1) не принимают во внимание.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана исследовательской и инновационной программой Европейского Союза Horizon 2020 в рамках грантового соглашения № 731976 (MAGENTA).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salez, T.J., Huang, B.T., Rietjens, M., Bonetti, M., Wiertel-Gasquet, C., Roger, M., Filomeno, C.L., Dubois, E., Perzynski, R., and Nakamae, S., Can charged colloidal particles increase the thermoelectric energy conversion efficiency, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 9409.
2. Дерягин, Б., Ландау, Л. Теория устойчивости сильно заряженных лиофобных золь и слипания сильно заряженных частиц в растворах электролитов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1941. Т. 11. С. 802. [Deryagin, B. and Landau, L., The theory of highly charged lyophobic sols and sticking together of highly charged particles in electrolyte solutions, *J. Exp. Theor. Physics* (in Russian), 1941, vol. 11, p. 802.]
3. Verwey, E.J.W. and Overbeek, J.Th.G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948. 218 p.
4. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Электродинамика сплошных сред*. Москва: Гос. тех. издат, 1957. 532 с. [Landau, L. and Livshitz, E., *Electrodynamics of the continuous media* (in Russian), Moscow: Gos. Tech. Izdat, 1957. 532 p.]
5. De Groot, S. and Masur, P., *Non equilibrium Thermodynamics*, 1962, Amsterdam: North-Holland, 1962. 510 p.

6. Agar, J.I., *Thermogalvanic Cells*, Advance in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, N.Y.: Interscience, 1963. p. 31–121.
7. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Гидродинамика*. М.: Наука, 1986. 734 с. [Landau, L. and Livshitz, E., *Hydrodynamics* (in Russian). Moscow: Nauka, 1986. 734 p.]
8. Martin, Z., Bazant, Z., Thornton, K., and Ajdari, A., Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems, *Phys.Rev.E*, 2004, vol. 70, p. 021506.
9. Levchenko, A., Meghov-Deglin, L., Chikina, I., and Shikin, V., Capacitance Volt–Farad Characteristics of Metal-Insolator Semiconductor Structures, *FNT*, 2019, vol. 45, p. 965.
10. Chikina, I., Shikin, V., and Varlamov, A., The Ohm Law as an Alternative for the Entropy Origin Nonlinearities in Conductivity of Dilute Colloidal Polyelectrolytes, *Entropy*, 2020, vol. 22, p. 225.
11. Wagner, C., Die Oberflächenspannung verdünnter Elektrolytlösungen, *Phys. Z.*, 1924, vol. 25, p. 474.
12. Onsager, L. and Samaras, N., The surface tension of Debye–Hückel electrolytes, *J. Chem. Phys.*, 1934, vol. 2, p. 528.
13. Ландау, Л., Лифшиц, Е. *Статистическая физика*. М.: Наука, 1995. 605 с. [Landau, L. and Livshitz, E., *Statistical Physics* (in Russian). Moscow: Nauka, 1995. 605 p.]
14. Ohshima, H., Electrostatic interaction between a sphere and a planar surface: Generalization of point-charge/surface image interaction to particle/surface image interaction, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, vol. 198, p. 42.