УЛАНОВСКИЙ А.А.

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ О ТЕОРИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

г.Обнинск, 2015 г.

СОДЕРЖАНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ: открытие явлений термоэлектричества ….……3
Глава 1. Первые теории термоэлектрических явлений……..…..6
Глава 2 Термодинамическая теория термоэлектричества…….….8
Глава 3. Электронная теория термоэлектричества……10
Глава 4. Квантовая теория термоэлектрических явлений
в металлах и полупроводниках…….11
Глава 5. Современные представления теории
термоэлектрических явлений……..…….15
Глава 6. Анализ развития теорий термоэлектричества
методом концептуальной трансдукции……..18
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ…….……21

Введение: открытие явлений термоэлектричества

История термоэлектричества насчитывает уже почти 200 лет и началась она с курьеза. Является общепризнанным, что термоэлектричество берет свое начало от открытия Зеебеком в 1821 году термоэлектродвижущих сил. Поэтому в настоящее время этот эффект носит его имя. Также стало общепринятым считать, что с именем Зеебека связано и начало открытия термоэлектричества. Однако в действительности, немецкий ученый, уроженец г. Ревеля (ныне Таллин), Томас Йохан Зеебек (1770-1831) занимался изучением магнитного поля Земли. Опыты Зеебека сводились к следующему. Он использовал два разнородных материала в виде проволоки или стержней из висмута или сурьмы и меди, приводил их в контакт и нагревал с одной стороны (рис.1).

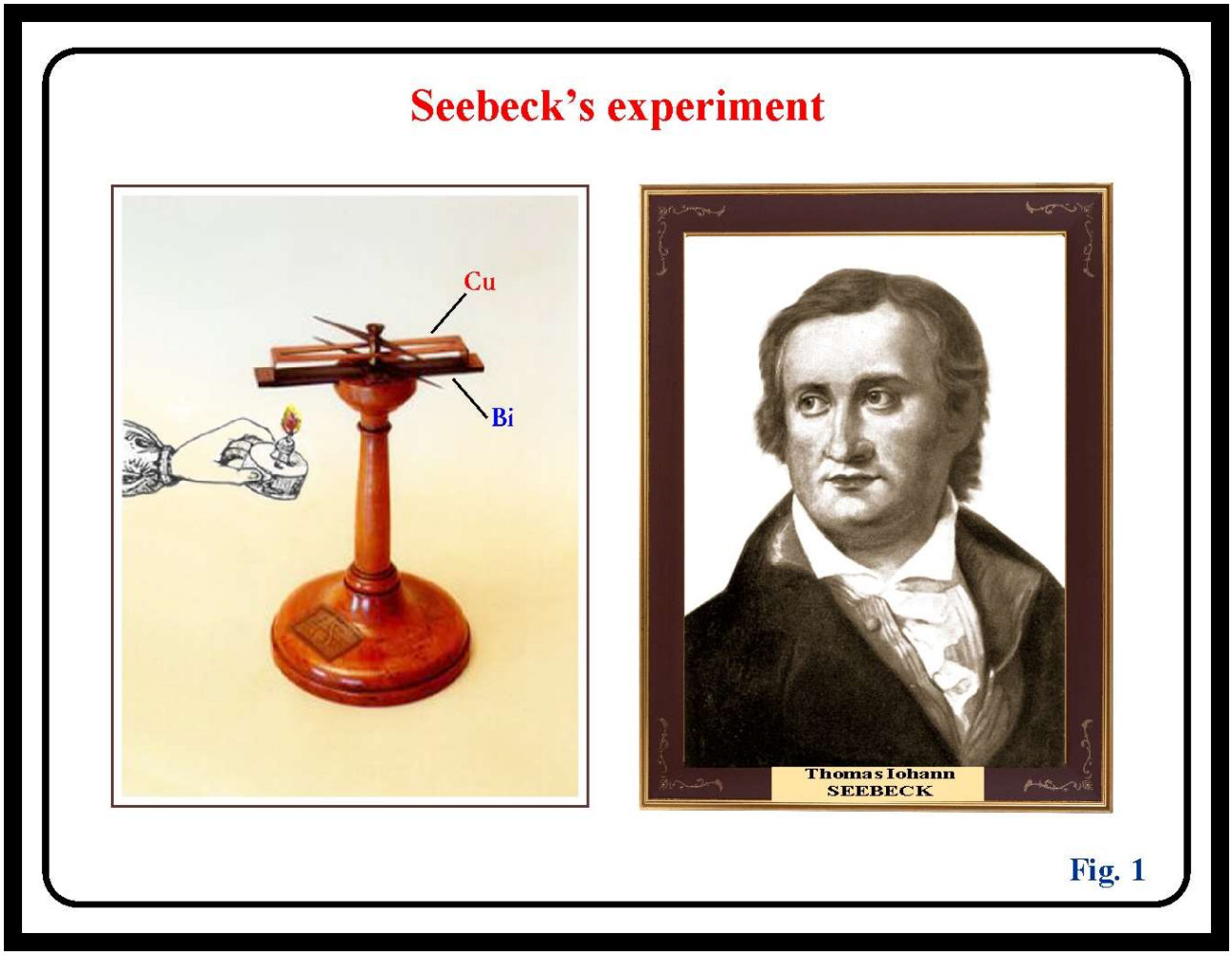


Рисунок 1. Эксперимент Зеебека

В результате Зеебек наблюдал возникновение магнитного поля, которое фиксировалось по отклонению магнитной стрелки. Из этого опыта Зеебек сделал вывод, что «разность температур в местах соприкосновения металлической цепи является источником освобождающегося магнетизма, причиной магнитных действий» [1]. При этом величина и направление действия на магнитную стрелку зависели от степени нагрева и от материала, из которого был сделан исследуемый контур. Зеебек назвал этот эффект термомагнетизмом. Он считал, что это явление как нельзя лучше объясняет возникновение земного магнетизма: магнитные свойства Земли он связывал с действием разницы температур между полюсами и экватором в разных участках земной коры. Отчет об исследованиях Зеебека был опубликован только в 1825 году в трудах Берлинской академии наук [1].

Но физики многих стран были ознакомлены с новым эффектом еще в 1823 году из краткого сообщения [2] Ханса Кристиана Эрстеда (1777-1851), датского физика, бессменного секретаря Датского королевского общества с 1815 года. Кроме того, в этом же году Эрстед на заседании Французской академии наук сделал доклад [3], начиная его словами «Я имею честь продемонстрировать ассамблее замечательные опыты, благодаря которым Зеебек доказал, что можно получить электрический ток в цепи, сформированной исключительно из твердых проводников, нарушая только равновесие температуры». Эрстед еще в 1820 году обнаружил действие электрического тока на магнитную стрелку и положил начало новому разделу физики – электромагнетизму. Поэтому он сразу же показал, что явление, обнаруженное Зеебеком, имеет не магнитную, а электрическую природу, и заключается в возникновении электрического тока в замкнутом контуре из неоднородных проводящих материалов, когда места контактов имеют разные температуры. Отсюда следовало предложенное Эрстедом другое, более точное название эффекта – термоэлектричество, которое и закрепилось в физике.

Эрстед создал первый термоэлемент и изобрел первую термоэлектрическую батарею (генератор) на основе пары металлов свинец-висмут, всего 6 термопар, «горячие» спаи которых нагревались, а «холодные» спаи охлаждались в стаканах водой (рис.2).

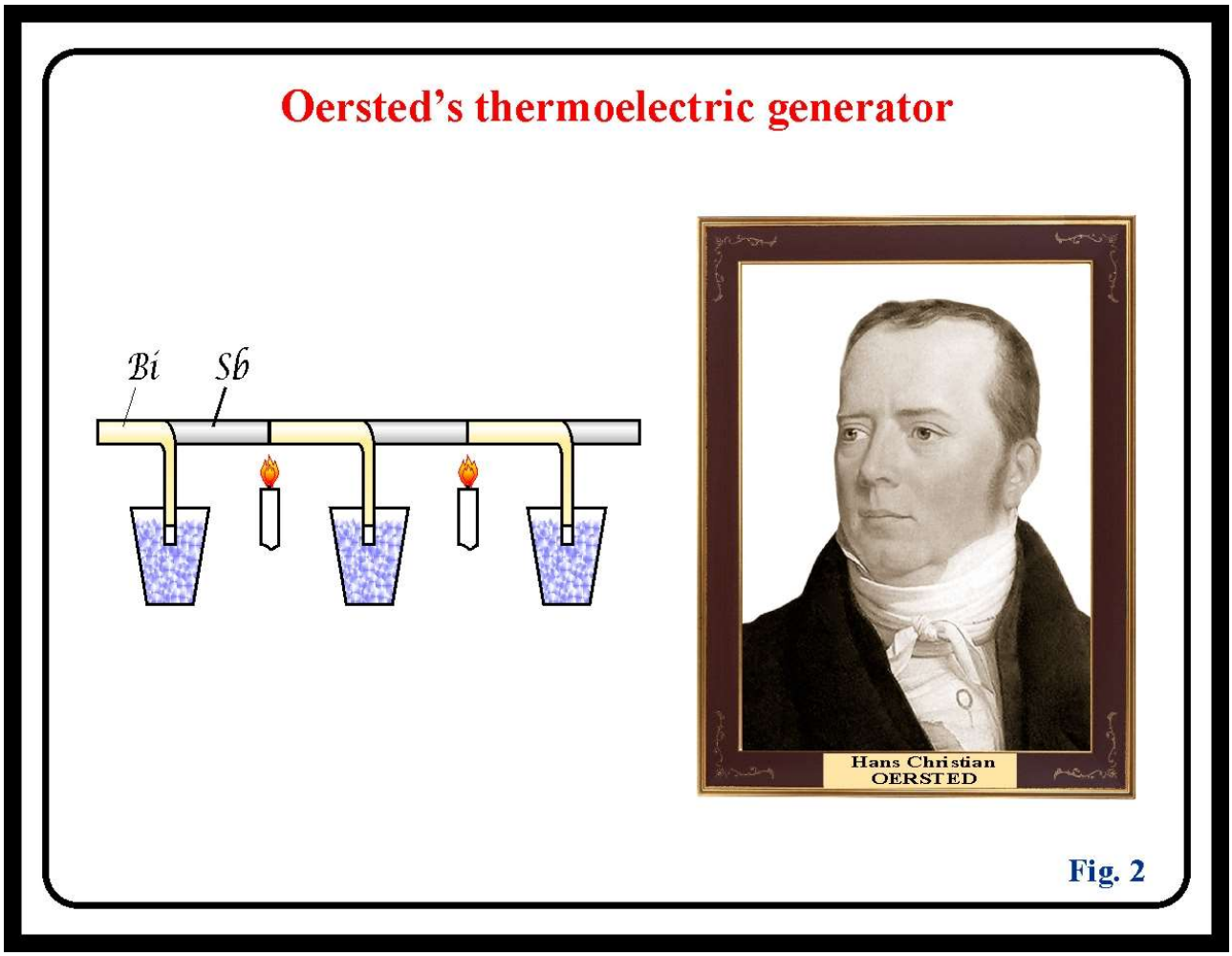


Рисунок 2. Термоэлектрический генератор Эрстеда.

Таким образом, открытие термоэлектричества на основе опытов Зеебека скорее можно присвоить не самому Зеебеку, а Эрстеду, давшему правильное объяснение этим опытам. Интересно отметить, что Зеебек до конца жизни был противником термоэлектричества, хотя Эрстед никогда не оспаривал первенство открытия эффекта, признавая его за Зеебеком.

Однако история науки сообщает и о других первооткрывателях термоэлектричества. Так еще в 1794-1795 гг. А.Вольта (1745-1827) в своих трех письмах «Новая статья о животном электричестве» [4]. Он описывает следующий опыт : «…согнув дугу из толстой железной проволоки и, погрузив оба ее конца в два стакана с водой, в которую была помещена только что препарированная лягушка таким образом, что ее задние лапки находились в одном стакане, а спина или позвоночник в другом стакане, мне удавалось заставлять ее сокращаться и подпрыгивать (рис.3)…. И вот перепробовав много дуг, я нашел одну – из железа, которая вначале ничего не давала (эффекта)…, я опускал на полминуты конец такой дуги в кипящую воду, извлекал его оттуда и, не давая времени ему остыть, опускал дугу в два стакана.» Лягушка в воде начинала сокращаться каждый раз после погружения одного конца дуги в кипящую воду. После четырех повторений опыта сокращения прекращались, дуга становилась неспособной возбуждать судороги.

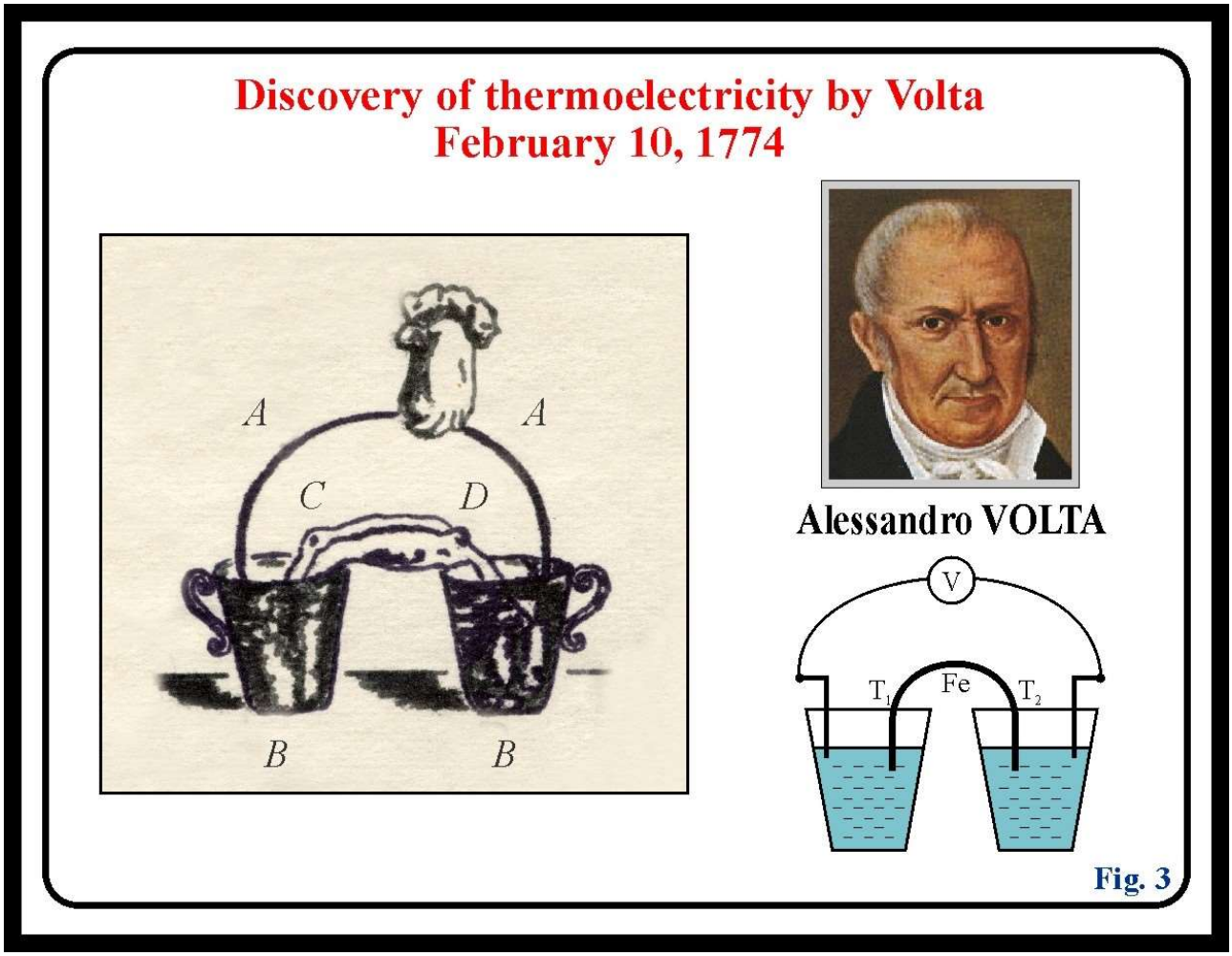


Рисунок 3. Открытие термоэлектричества А.Вольта

Вольта был приверженцем физиологической теории электричества, выдвинутой Л.Гальвани. Однако он понял, что первоначальной причиной электрического тока в этом опыте являются сами металлы вследствие их различия. Лягушка в его опытах служила лишь в качестве прибора, намного превосходящего по чувствительности применявшиеся тогда электрометры с золотым листочком. Анализ описания этого опыта позволяет сделать важные выводы:

1. А.Вольта ставил эти опыты целенаправленно, имея в виду обнаружение термоэлектродвижущих сил, возникающих под действием разности температур. Этим они

отличались от опытов Зеебека, который отвергал электрическую природу открытого им явления термомагнетизма.

2. Вольта обнаружил непосредственно и прямо возникновение термоэлектродвижущих сил в отличие от Зеебека, который регистрировал магнитное действие термоэлектрического тока.

3. А.Вольта вначале исключил искажения, которые могли иметь место в его опытах за счет гальванических ЭДС, вызванных неоднородностью металлических проволок. Изобретатель гальванического элемента устранил гальваническую составляющую. Он выбрал вначале однородные дуги, которые в отсутствие перепада температуры в проволоке не приводили к возникновению термоЭДС даже в таком примитивном индикаторе, как препарированная лягушка.

4. Прямые наблюдения термоЭДС А.Вольта были проведены на 27 лет раньше, чем опыты Зеебека по термомагнетизму. Причем точно известна дата и время описания термоэлектрического эффекта Вольта в первом письме аббату Вассали, профессору физики Туринского университета 10 февраля 1794 года.

Его опыты напрямую воспроизводятся на современном оборудовании с использованием микровольтметра вместо лягушки. Хотя исследования Вольты не имели большого научного значения, однако с них начинается отсчет истории термоэлектричества. На эти факты давно обратили внимание историки науки. Все это дало основание Международной термоэлектрической академии в 2004 году рекомендовать мировой термоэлектрической общественности признать первооткрывателем термоэлектрического эффекта генерации термоЭДС под воздействием разности температур итальянского ученого Алессандро Вольта.

Глава 1. Первые теории термоэлектрических явлений

Первой теорией, описывающей термоэлектрические явления, все же нужно признать теорию термомагнетизма Зеебека (1821). Эффект термомагнетизма заключался, по его мнению, в магнитной поляризации металлов, вызванной разностью температур. Он был ярым противником утверждавшегося в то время в физике электромагнетизма. Опыты Эрстеда, демонстрировавшие магнитное действие проводника с током, убедительно свидетельствовали в пользу наличия тесной взаимосвязи между электрическими и магнитными явлениями. Но Зеебек пытался доказать, что магнитное действие тока не носит обязательный характер, а является лишь частным случаем наблюдаемых в природе явлений. Для подтверждения своей гипотезы он провел простой опыт (Рис.1). Висмутовый стержень, концы которого соединялись медной проволокой или пластиной, и магнитная стрелка, помещенная внутрь этого замкнутого контура. Предметом изучения явились места контакта висмута с медью, т.к. в них должны были проявиться магнитные свойства. Магнитный эффект в контуре при простом контакте двух материалов не был обнаружен. Но когда Зеебек для улучшения контакта прижал медную пластину к висмуту пальцами, магнитная стрелка отклонилась. Проанализировав результаты опытов, Зеебек сделал вывод о том, что «разность температур в местах соприкосновения металлической цепи является источником освобождающегося магнетизма, причиной магнитных явлений» [1]. При этом величина и направление воздействия на магнитную стрелку зависели от степени нагрева и от материалов, из которых изготовлен исследуемый контур. Зеебек полагал, что явление термомагнетизма само по себе подтверждает правильность его представлений о различной природе электрических и магнитных сил. Это явление как нельзя лучше объясняет возникновение земного магнетизма: магнитные свойства Земли он связывал с воздействием разности температур между полюсами и экватором на различные участки земной коры. И в более поздний период подобной точки зрения придерживались многие физики.

Однако уже через два года, в 1823 году, Х.Эрстед заявил, что «Зеебек доказал, что можно получить электрический ток в цепи, сформированной исключительно из твердых проводников, нарушая только равновесие температуры»[3]. Эрстед показал, что явление, обнаруженное Зеебеком, имеет не магнитную, а электрическую природу, и заключается в возникновении электрического тока в замкнутом контуре из разнородных проводников, когда места контактов имеют разные температуры. Абсолютно противоположный вывод из одних и тех же экспериментальных фактов, но он базируется на другой исходной теории - теории электромагнетизма. Сохранив название открытого эффекта за Зеебеком (**эффект Зеебека**), физики все же согласились с более точным наименованием данной области явлений, как «термоэлектричество», несмотря на упорные возражения первооткрывателя – Зеебека.

Далее термоэлектричество бурно развивалось путем проведения все новых экспериментальных исследований, причем они сразу же разделились на два направления: одно использовало термопары разнородных металлов в качестве источника стабильного термоэлектрического тока для электролиза различных растворов солей, щелочей и кислот. Георг Ом (1787–1854) – немецкий физик, использует термобатарею в качестве стабильного источника тока (горячие спаи в кипящей воде, холодные в тающем льде) для исследования электрических цепей и формулировки своего закона.

Второе направление использовало эффект Зеебека для определения разности температур между нагретым и холодным спаем. Антуан Беккерель(1788-1878) уже в 1823 г. создает термоэлемент для исследования температурной зависимости термоЭДС термопары железо-медь, в 1826 г. он же изготавливает первую термопару из двух различных образцов платины. А в 1830 г. профессором музея Флоренции Леопольдом Нобили описано первое использование термопары для измерения температуры.

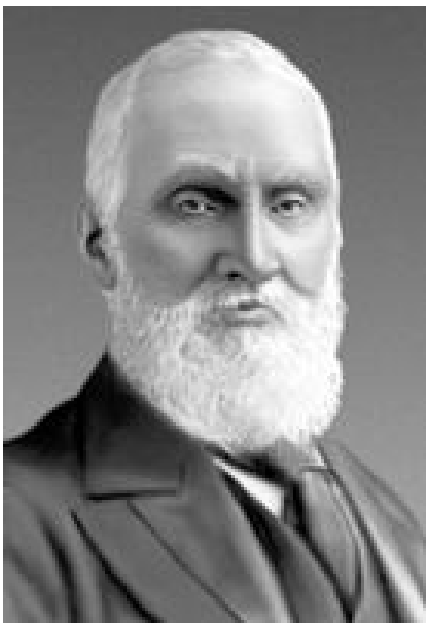
Следует также отметить эксперименты по электромагнитному действию термоэлектрического тока. В 1823 г. профессор Кембриджского университета Дж.Камминг [5] на полюсе постоянного полосового магнита установил небольшую опору, к которой прикрепил рамку, составленную из платиновой и железной проволок, один спай которой подогревался спиртовкой. При этом в рамке возникал термоэлектрический ток, и она начинала поворачиваться вокруг оси, проходящей через точку опоры. Это частично подтверждало опыты Фарадея (1821 г.) в том, что электрический ток, проходящий по проводнику, может заставить этот проводник совершать вращение вокруг магнита или вызывать вращение магнита вокруг проводника. Результаты являлись наглядной иллюстрацией принципиальной возможности построения электродвигателя постоянного тока, который появился в 1932 г. Впечатляющий эксперимент (1836 г.) с магнитным действием термоэлектрического тока провел Уоткинс [6]. Ему удалось термоэлектромагнитом поднять груз массой более 40 кг. Все эти результаты однозначно свидетельствовали в пользу электрической природы нового эффекта.

В 1834 г. был открыт **второй термоэлектрический эффект** - явление Пельтье (Жан-Шарль Пельтье, 1785-1845гг.). Пельтье пропускал электрический ток через полоску висмута, с подключенными к ней медными проводниками, одно соединение нагревалось, а другое охлаждалось. Нагрев был объясним, а охлаждение казалось чудом. Пельтье был, как и Зеебек, только первоописателем явления. Только в 1838 году русскому физику Э.Х.Ленцу удалось подтвердить эффект термоэлектрического охлаждения в опыте с каплей воды, помещённой на стыке двух проводников (висмута и сурьмы), поддерживаемых при температуре, близкой к 0 °С. При пропускании тока в одном направлении капля воды замерзала, а при изменении направления тока - таяла. Тем самым было установлено, что при прохождении тока через контакт двух разнородных проводников в одном направлении тепло выделяется, в другом - поглощается. Данное явление было названо эффектом

Пельтье. Накопление экспериментальных данных не могло не вы звать появления новой теории, обобщающей все термоэлектрические эффекты.

Глава 2 Термодинамическая теория термоэлектричества

Такая теория появилась (1851 г.) под названием термодинамической теории термоэлектричества, разработанной известным английским ученым У.Томсоном (впоследствии лорд Кельвин) [7]. К этому времени были разработаны основные положения термодинамики, и появился интерес ко всем видам превращения энергии, в т.ч. и к превращением тепловой и электрической энергий в эффектах Зеебека и Пельтье.



ТОМСОН (Thomson) лорд КЕЛЬВИН, Уильям

(1824–1907) г.

В 22 года Томсон становится профессором в Глазго и занимает кафедру до 1899 г., в течение пятидесяти трех лет. В круг научных интересов Томсона входили термодинамика, гидродинамика, электромагнетизм, теория упругости, теплота, математика, техника. Познакомившись с теоремой Карно, высказал идею абсолютной термодинамической шкалы (1848). В 1851 г. У. Томсон сформулировал (независимо от Р. Клаузиуса) 2-е начало термодинамики.

В 1892 г. У. Томсону за его большие научные заслуги был присвоен титул барона Кельвина (по имени речки Кельвин, протекающей вблизи университета в г. Глазго). В 1896 г. Томсон был избран почётным членом Санкт-Петербургской Академии наук. В его честь названа единица измерения абсолютной температуры – кельвин.

Томсоном были рассмотрены процессы, происходящие в цепи из двух металлических проводов, при протекании в ней электрического тока. В основе подхода лежал первый принцип термодинамики, требующий сохранения энергии в термоэлектрической цепи. «В любой изолированной системе запас энергии остаётся постоянным» — формулировка Дж. П. Джоуля (1842 г.). Общее количество теплоты, образующееся в цепи, в этом случае являлось суммой теплоты Джоуля, пропорциональной квадрату величины электрического тока, и выделяемой или поглощаемой на спае проводников теплоты Пельтье, линейно зависящей от величины тока. Из закона сохранения вытекало, что в контуре из двух различных материалов, помимо тепла Джоуля и Пельтье должен существовать еще один тепловой эффект – выделение или поглощение тепла в однородном проводнике с током, находящемся в неизотермических условиях. В 1854 году Томсон опубликовал 6-ую часть своего труда «Динамическая теория теплоты», посвященную термоэлектрическим процессам. Он установил важнейшие соотношения между величинами, определяющими тепловые эффекты в термоэлектрической цепи (соотношения Кельвина).

Согласно теории Томсона коэффициент Пельтье П связан с абсолютной температурой Т и термоЭДС Е уравнением:

$$\mathbf{П = T \cdot E} \qquad (2.1)$$

Количество выделенного или поглощенного тепла в единицу времени в эффекте Пельтье Qп пропорционально силе тока, коэффициент пропорциональности – коэффициент Пельтье:

$$\mathbf{Q_П = П \cdot I} \qquad (2.2)$$

Количество теплоты $Q_Т$, выделяемой или поглощаемой в эффекте Томсона, пропорционально перепаду температур и силе тока:

$$\mathbf{Q_Т = \sigma \cdot (T_1 - T_2) \cdot I}\ , \text{ где } \sigma\text{- коэффициент Томсона} \qquad (2.3)$$

Связь коэффициентов термоЭДС и Томсона определяется соотношением:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\sigma}{T}$$

Экспериментальное подтверждение **термоэлектрического эффекта Томсона**, заключающегося в том, что при прохождении электрического тока по однородному проводнику, вдоль которого имеется градиент температуры, в проводнике выделяется или поглощается тепло в зависимости от направления тока, - состоялось только в 1856 году после многократных экспериментов, потребовавших особой точности измерений из-за малости величины самого эффекта. Из-за этого многие исследователи не могли повторить опыты Томсона. В качестве курьеза можно отметить, чувствительность метода измерений в эксперименте Томсона определялась точностью измерения температуры газовыми термометрами. В 1867 году французский физик Ф.Леру достаточно просто повысил чувствительность опыта, используя для измерения температуры термоэлектрический же прибор – термопары.

Обоснованием применения Томсоном термодинамических представлений к термоэлектрическим явлениям служила гипотеза (концепт), которую он сформулировал следующим образом: «Электродвижущие силы, возникающие при неравенстве температур в цепи, состоящей из разнородных металлов, и являющиеся причиной тепловых эффектов в ней, могут служить объектом применения законов, вытекающих из общих принципов динамической теории тепла, если даже в этой цепи происходит процесс теплопроводности». Поскольку Томсон не видел путей доказательства этой гипотезы теоретически, то он ее достоверность он предлагал проверять на опыте и применять только для термоэлектрических явлений.

Уже в 1888 году эта гипотеза подверглась резкой критике Л.Больцмана [8], который показал, что при малых токах можно пренебречь необратимостью, связанной с выделением джоулева тепла, но необратимый процесс теплопроводности имеет существенное значение в общем случае.

Описание термоэлектрических явлений на основе термодинамический подхода с использованием разных модельных представлений проводилось виднейшими физиками (Клаузиус, Лоренц, Планк, Пуанкаре и др.) вплоть до начала XX века. Исследования показали несостоятельность многих теоретических результатов, полученных с использованием принципов термодинамики.

Однако практические достижения термоэлектричества впечатляли:

1856 – построение Флайтом термоэлектрического ряда из минералов, металлов и сплавов, в который входил самый известный термоэлектрический сплав висмут-теллур. до1879 были сконструированы более мощные термоэлектрические батареи, генераторы, термоэлектрические печи с 3 тысячами термопар и т.д. К началу XX века термоэлектрические устройства конкурировали с первыми динамо-машинами по электрической эффективности на единицу затраченного тепла.

1885 – Рэлей сформулировал основные требования к материалам для термоэлектрических батарей: высокие коэффициент термоЭДС Зеебека и электропроводность, низкая теплопроводность. Он впервые предложил использовать эффект Зеебека для генерирования электричества.

1886 – первые систематические исследования Ла-Шателье термопар на основе различных сплавов платины и родия [9]. Термопара «сплав платина-10%родий – чистая платина» оказалось самой стабильной и была применена в термическом анализе минералов. Положено начало современной термоэлектрической термометрии и промышленному производству термоэлектрических термометров.

Глава 3. Электронная теория термоэлектричества

Развитие теории термоэлектричества продолжилось на микроуровне. Основоположники электронной теории металлов К.Рикке (1898) и П.Друде (1900) считали, что в единичном объеме вещества при данной температуре существет определенное количество положительно и отрицательно заряженных частиц, движение которых определяет перенос тепла и электричества. Частицы обладают одинаковым зарядом и разными массами, которые необходимо учитывать при расчетах. По Друде, массой отрицательно заряженных частиц можно пренебречь. Возникновение термоЭДС в замкнутой цепи объяснялось двумя факторами: соприкосновением двух металлов при различных температурах точек соприкосновения и наличием в проводнике теплового потока, переносящего электрический заряд. Формула Друде для термоЭДС имеет вид:

$$E = \frac{k}{e}\int_{T'}^{T''} \log\frac{N_1}{N_2}\,dT$$

Где k – постоянная Больцмана; e – заряд электрона; T’ и T” –температура холодного и горячего спаев, соответственно; N_1 и N_2 – концентрации электронов в металлах, составляющих термоэлектрическую цепь.

Для малой разности температур это выражение сводилось к формуле русского физика М.П.Авенариуса для зависимости ЭДС от температур спаев:

$$E = (t_2-t_1)\cdot[a + c\cdot(t_1+t_2)]$$

Х.Лоренц уточнил в 1905 году формулу Друде:

$$E = \frac{2}{3}\frac{k}{e}\int_{T1}^{T2} \log\frac{N_1}{N_2}\,dT$$

Однако указанный подход для расчета термоЭДС пар металлов сильно отличался от опытных данных. Так, для N_1/N_2=2,7 (типичное значение для комбинаций двух металлов) расчет дает значение термоЭДС 86 мкВ/К, что существенно выше реально измеренных значений. Расчетный коэффициент Томсона составлял -130 мкВ/К, тогда как реальные величины не превышали нескольких мкВ/К, при этом могли быть как отрицательными, так и положительными.

В 1908 году Дж.Дж. Томсон развил электронную теорию термоэлектричества с учетом температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда и ввел в формулу Лоренца число N, пропорциональное $T^{3/2}$.

Теоретический анализ термоэлектрических явлений проводил Н.Бор, докторская диссертация которого была посвящена исследованиям электронной теории металлов. Бор показал, что основой второго соотношения Томсона (2.2) являлась микроскопическая обратимость, первое соотношение Томсона (2.1) – следствие первого закона термодинамики.

Привлечение основных представлений электронной теории к описанию термоэлектрических явлений не могло дать полного объяснения всех аспектов термоэлектричества, но даже резкие расхождения теории с экспериментом не затормозили развития микроскопических представлений в области термоэлектрических эффектов.

В это же время практическое применение явлений термоэлектричества также продолжалось:

1909 - немецкий инженер Альтенкирх показал, что эффективность термоэлектрического материала пропорциональна квадрату коэффициента термоЭДС Зеебека и эффективны те термоэлектрические материалы, у которых отношение коэффициентов электропроводности и теплопроводности не подчиняется закону Видемана-Франца, как у металлов. Альтенкирх ввел понятия холодильного коэффициента и **Z** - эффективности (добротности термоэлектрического материала), показав, что эффект Пельтье на металлических спаях, ввиду достижимой разницы температур всего в несколько градусов, не пригоден для практического применения.

1922 – получение и стандартизация опорного термоэлектрода из очень чистой платины Pt-27.

1927 – первое международное соглашение о практической температурной шкале, которая в диапазоне от 650°C до точки плавления золота (1064°C) воспроизводилась с помощью термопары платинородий10%-платина.

Глава 4. Квантовая теория термоэлектрических явлений в металлах и полупроводниках

Противоречия между выводами классической электронной теории и опытными данными привели к тому, что на смену теории, основанной на законах статистики Максвелла-Больцмана и механики Ньютона, пришла квантовая теория металлов, о первых успехах которой было доложено в 1927 году Я.И.Френкелем и А.Зоммерфельдом на международном конгрессе [10].

Применив новую теорию электронного газа к термоэлектрическим явлениеям, Зоммерфельд для коэффициента термоЭДС получил следующее выражение:

$$E = \frac{\pi^2}{3}\frac{m}{e}\frac{k^2}{h^2}(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)(T_2^2 - T_1^2)$$

Где $\lambda = (\frac{8\pi}{3n})^{1/3}$ -эффективная де-бройлевская длина волны.

Коэффициенты термоЭДС для металлов, вычисленные по этой формуле, совпадали по порядку величины с экспериментальными данными. Коэффициент Томсона по порядку величины и по характеру температурной зависимости согласовывался с измерениями этого коэффициента для меди, серебра и золота – металлов с наиболее высокими показателями электропроводности.

Классическая электронная теория противоречила тепловой теореме Нерста, согласно которой при температурах, близких к абсолютному нулю, коэффициенты термоЭДС, Томсона и Пельтье должны обращаться в нуль. Теоретические результаты Зоммерфельда согласовывались с этой теоремой: в первом приближении (полное вырождение электронного газа) все рассматриваемые коэффициенты равны нулю.

Теория Зоммерфельда правильно описывала термоэлектрические свойства только щелочных металлов с сильно вырожденным свободным электронным газом.

Квантовомеханический анализ термоэлектрических явлений впервые провел Х.Бете. Он показал, что учет потенциальных полей металла и введение понятия термоэлектрического поля позволяют получить выражения для коэффициентов термоЭДС и Томсона, правильно оценивающих знак эффектов для любого металла. Д.И.Блохинцев и Л.Нордгейм в 1933 г. рассчитали термоэлектрические эффекты для двухвалентных металлов с привлечением понятий волновой механики на основе модели, в которой электропроводность считалась обусловленной и электронами и дырками, энергетические поверхности в верхней зоне были

представлены в виде эллипсоидов. Эта модель позволила объяснить температурные зависимости и знак термоэлектрических эффектов.

Упрощенная квантово-волновая модель совершенного кристалла металла представляет собой систему регулярно расположенных положительных ионов, погруженных в «газ» электронов, средняя плотность электрического заряда которых такова, что обеспечивается макроскопическая электронейтральность. В этой модели электронный газ рассматривается как совокупность невзаимодействующих заряженных частиц со спином ½, подчиняющихся стаистике Ферми-Дирака. Что касается решетки положительных ионов, то основными ее свойствами являются пространственная периодичность и точечная симметрия (кубическая, гексагональная и т.д.). Ионы, образующие решетку, не остаются неподвижными. Они колеблются около своих положений равновесия. В приближении гармонических колебаний решетки их рассматривают с помощью фононов – квазичастиц, которым соответствуют плоские волны. Электроны проводимости вступают в кулоновское взаимодействие с ионами и между собой. В итоге взаимодействие можно разделить на две части: зависящее и не зависящее от времени. Первая обусловлена колебаниями ионов и приводит к рассеянию электронов вследствие поглощения и испускания ими фононов. Вторая характеризуется пространственной периодичностью потенциала и приводит к структуре энергетических зон, разделенных зонами запрещенных энергий (энергетическими щелями) и возникновению энергетических полос для электронов в твердых телах

Существенный вклад в разработку теоретических представлений о механизме возникновения термоЭДС в металлах внес Л.Э.Гуревич, еще в 1944 году предсказавший новый механизм – увлечение электронов потоком волн решетки (фононами), созданным градиентом температуры [11]. Максимальный вклад фононной составляющей в результирующую термоЭДС приходится у металлов на область температур от 0,1 до 0,2 температуры Дебая. Это температура, при которой все энергетические уровни кристаллической решетки находятся в возбужденном состоянии. Для большинства металлов температура Дебая составляет 400-450 К. Это означает, что механизм фононного увлечения в металлах значим только для очень низких криогенных температур.

К 30-ому году были экспериментально обнаружены более высокие значения термоэлектрических эффектов в полупроводниках, чем в металлах. Это стимулировало развитие теории термоэлектрических эффектов в полупроводниках. Ведущим научным учреждением в этой области стал Физико-технический институт под руководством А.Ф.Иоффе. Обобщение многочисленных теоретических и экспериментальныхданных позволило в 1949 году создать теорию полупроводникового термоэлектрического преобразования энергии [12], определившую на многие годы прогресс в развитии термоэлектрического приборостроения и создания разнообразных полупроводниковых термоэлектрических устройств.

Показателем термоэлектрической эффективности материала по Альтеркинху (см.гл.2) является его добротность:

$$\mathbf{Z} = \boldsymbol{S^2\sigma/\kappa}$$

где S – коэффициент Зеебека;

σ- электропроводность (обратна удельному электросопротивлению ρ);

$\kappa = k_e + k_L$ - теплопроводность, равна сумме электронной составляющей и теплопроводности решетки.

Это уравнение может быть приведено к безразмерной форме, если умножить его на некоторое значение абсолютной температуры T, которая может представлять собой температуру горячего перехода термоэлектрического устройства. Это дает основание для получения другого параметра: безразмерного термоэлектрического показателя качества ZT, который так же, как и Z, можно использовать в уравнениях эффективности и коэффициента

полезного действия при преобразовании энергии с использованием любого термоэлектрического материала или устройства.

$ZT=S^2\sigma T/\kappa$, *множитель* $S^2\sigma$ (S^2/ρ)*- коэффициент мощности материала.*

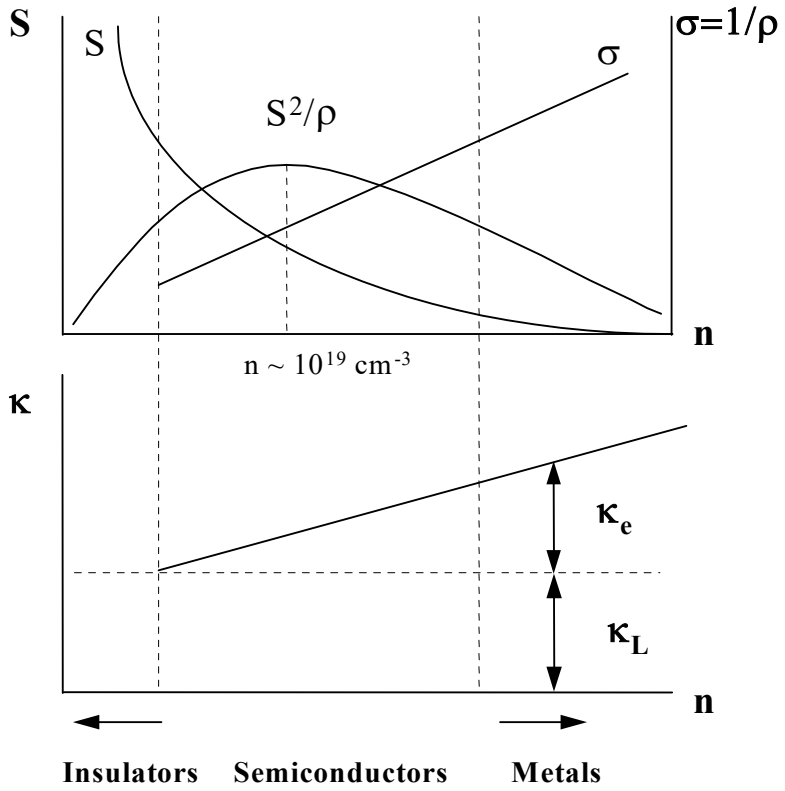


Рис. 4 Зависимость свойств материала от числа носителей зарядов **n** в единице объема

Параметры вещества, характеризующие его полупроводниковые свойства, — эффективная масса носителей заряда, ширина запрещенной зоны и т.д. — определяются ближним порядком, а именно природой химической связи атомов вещества, координационным числом, величиной межатомных расстояний. Дальний же порядок — основа зонной теории полупроводников — определяет условия движения свободных носителей заряда в твердых и жидких телах. Критерий, определяющий роль ближнего порядка в формировании электронных свойств полупроводника, со временем получил название критерия Иоффе-Регеля/

Металлы обладают преимуществом, состоящим в их ковкости, относительно постоянных свойствах, то есть фактически независимых от температуры, а также химической стабильности, в то время как минералы или полупроводники в случае умеренного или даже сильного легирования обладают относительно высоким значением коэффициента Зеебека S и, следовательно, имеют умеренное значение термоэлектрического показателя качества Z. Недостаток металлов состоит в низком значении коэффициента Зеебека S, низкой величине термоэлектрического показателя качества Z, а также в том, что металлы имеют предел, определяемый законом Видемана-Франца, отношения теплопроводности, которая, в основном, является электронной, к электропроводности. Этот закон определяет, что такое отношение в зависимости от абсолютной температуры T для металлов представляет собой прямую линию или линейную зависимость, наклон которой определяется числом Лоренца L. Таким образом, закон Видемана-Франца для металлов может быть выражен в следующей форме:

$$\frac{k}{\sigma} = \frac{k_{el}}{\sigma} = LT$$

, где k_{el}=электронная теплопроводность.

Для металлов k=k_{el}=общая теплопроводность, так как величина решеточной теплопроводности является несущественной, или ею можно пренебречь. Для металлов S < 70 мкВ/К, энергетическая эффективность η менее 1%:

$$\eta = \frac{Z\check{T} * (T_Г - T_X)}{4T_X},$$

где $T_Г$, T_X, $\check{T}$ – температуры горячего, холодного спаев и среднее значение, соответственно.

Недостатки минералов или полупроводников состоят в их хрупкости, определении зависимости свойств от температуры и отсутствии химической стабильности. Фактически, зависимость свойств полупроводников от температуры составила все теоретические исследования, проведенные в отношении их эффективности, показателя качества, эффективности преобразования энергии, коэффициента полезного действия, генерируемой мощности или потребляемой мощности, количества тепла, поглощаемого или отводимого на холодном переходе, количества тепла, отводимого, поглощаемого или передаваемого на горячем переходе, при использовании в качестве термоэлектрических материалов или термоэлементов, которая проявляется гораздо более сложно, чем у металлов. Таким образом, считается, что металлы более пригодны для использования в качестве проводов для термопар, в то время как полупроводники пригодны для изготовления термоэлектрических модулей, составляющих основу термоэлементов, ножек или выводов термоэлектрических устройств.

В 1947 году Мария Телке создала первый термоэлектрический генератор энергии с коэффициентом полезного действия 5%. В 1953 - построен первый термоэлектрический холодильник или тепловой насос.

С этого времени до сегодняшнего дня развитие полупроводниковых термоэлектрических материалов сосредоточилось на сложнейшей задаче повышении их термоэлектрической добротности. В настоящее время достигнуты показатели ZT для промышленных материалов на уровне 1,0-1,5, возможно получение ZT на уровне 2,0. Дальнейшее повышение ZT возможно только на качественно другом уровне создания термоэлектрических сплавов (ямы квантования, нано-технологии и т.д.). Лучшие термоэлектрические элементы пока достигают КПД 8-12%, что не позволяет им конкурировать в большой энергетике с тепловыми машинами. Широкое применение они находят только в узких специальных областях применения (космос, труднодоступные районы, необслуживаемые установки), кроме холодильных устройств. Термоэлектрические холодильники и элементы Пельтье широко применяются во всем мире.

Целый ряд металлических термопар нормирован для измерения температур от –200 до 2500°С, их номинальные характеристики приведены в международных и национальных стандартах. Измерение температуры в промышленности в диапазоне от 500 до 1600°С производится, в основном, термопарами различных типов.

Глава 5. Современные представления теории термоэлектрических явлений

Развитие теории термоэлектрических явлений тесно связано с разработкой многих научных направлений: физики твердого тела, квартовой механики, термодинамики, статистической физики и др. Особую роль в формировании современной теории термоэлектричества сыграла термодинамика необратимых процессов, основы которой разработал в 1931 году норвежский физико-химик Л.Онсагер.

Одной из задач Онсагера при создании новой теории было обоснование предположения Томсона о разделении необратимых и обратимых процессов. Он предложил использовать в «квазитермодинамике» (название автора) принцип динамики частиц, включающей представления о силе и скорости. Для описания причины, вызывающей необратимое явление (температурный градиент, градиент концентрации и пр.), Онсагер ввел понятие термодинамической силы. Эта величина описывала степень отклонения системы от ее термодинамического равновесного состояния. Термодинамическая сила вызывала необратимое явление, характеризуемое термодинамическим потоком.

Между термодинамическим потоком $\mathbf{I_i}$, вызываемым термодинамическими силами $\mathbf{X_k}$, и этими силами существует линейная связь:

$\mathbf{I_i = \Sigma L_{ik} X_k}$, i = 1, 2, …., n , где Lik – кинетические коэффициенты, в общем случае тензор.

При выборе потоков и сил таким образом, что скорость возрастания энтропии можно выразить как:

$$\boldsymbol{S^*} = \sum_{\boldsymbol{i}} \boldsymbol{I_i X_i}$$

кинетические коэффициенты подчиняются принципу симметрии Онсагера: $\mathbf{L_{ik} = L_{ki}}$

Основные соотношения термодинамики необратимых процессов по своей сущности являются макроскопическими, хотя для их вывода использовались микроскопические, обратимые во времени основные уравнения механики. Онсагеру удалось связать посредством представлений статистической механики микро- и макроскопические свойства системы, находящейся в состоянии термостатического равновесия вследствие достаточно долгой изоляции от других сред и систем.

Первоначально такой подход использовался для подтверждения справедливости соотношений Томсона в рамках новой теории. Детальная трактовка термоэлектрических явлений на основе термодинамической теории необратимых процессов проведена физиками А.Г.Самойловичем, Л.Д.Ландау и Е.М.Лифшицем. [13, 14].

Применив соотношение Онсагера к процессам распространения потоков тепла и электричества, Самойлович вывел следующие формулы для термоэлектрических, термомагнитных и гальванотермомагнитных явлений:

$$E_i = \rho_{ik} j_k + \alpha_{im} \frac{\partial T}{\partial x_m},$$

$$q_l = T \propto_{kl} j_k - \kappa_{lm} \frac{\partial T}{\partial x_m},$$

$E_i = -\frac{1}{e} \nabla_i \bar{\mu}$ - компонент напряженности электрического поля;

ρ_{ik} – компонент тензора удельного электросопротивления;

α_{kl}, α_{im} – компоненты тензора термоЭДС;

q_l, j_k – компоненты вектора плотности теплового и электрического потоков, соответственно;

κ_{lm} – компонент тензора теплопроводности;

μ - электрохимический потенциал носителей тока;

e – заряд носителей тока; x_m – декартовы координаты.

Индексы *i, k, l, m* пробегают значения 1, 2, 3 (три направления), причем по дважды встречающимся индексам ведется суммирование. Тензоры ρ, κ, α, σ $(1/\rho)$ подчиняются принципу симметрии относительно вектора магнитной индукции В:

$$\sigma_{ik}(B)=\sigma_{ki}(-B), \quad \rho_{ik}(B)=\rho_{ki}(-B), \quad \kappa_{lm}(B)=\kappa_{ml}(-B), \quad \alpha_{km}(B)=\Pi_{mk}(-B)/T$$

Где **B** –вектор магнитной индукции; $\mathbf{\Pi_{mk}}$ – компоненты тензора коэффициента Пельтье.

В 60-х - 80-х годах теория термоэлектричества непрерывно совершенствовалась путем учета идей статистической физики квантовых функций Грина, квантовой теории поля. Использование соотношений термодинамики необратимых процессов в физике полупроводников в настоящее время уже можно считать классическим методом. В результате многолетних исследований Л.И.Анатычук реализовал обобщенный подход к описанию процессов термоэлектрического преобразования энергии, провел классификацию сред и воздействий (полей), приводящих к термоэлектрическому преобразованию энергии [15]. Особое внимание в его работах уделено объемным термоэлектрическим явлениям, происходящим в неоднородной или анизотропной среде вследствие возникновения вихревых термоэлектрических токов.

Тем не менее, в настоящее время не существует общей универсальной теории термоэлектричества, опирающейся на основные положения физики твердого тела. Результаты микроскопического подхода сильно зависят от тех или иных выбранных модельных представлений о строении вещества и взаимодействии его частиц между собой. Тем не менее такой подход имеет большое значение для исследования различных механизмов возникновения термоЭДС в проводящих средах, а также для объяснений аномалий термоэлектрических свойств металлов и полупроводников.

Резюмируя, можно сказать, что одним из основных механизмов возникновения термоЭДС в металлах и сплавах при создании в них градиента температуры является отклонение электронной системы от равновесия. Эта ЭДС называется диффузионной и ее можно рассматривать как результат диффузии заряженных частиц в поле температурного градиента. На величину диффузионной термоЭДС влияет рассеяние носителей тока на фононах, дефектах решетки, примесных атомах, границах зерен, а также геометрия поверхности Ферми, температура и другие факторы, определяющие электронный спектр вещества. Она доминирует при высоких (больше температуры Дебая) и средних температурах и не связана ни с какими эффектами в месте контакта двух разнородных металлов. Результирующая термоЭДС металлических термопар генерируется только в зоне градиента температур по длине проводника, а не в горячем спае термопары, что подтверждается всеми законами термоэлектрических цепей. Т.к. металлические термопары используются, в основном, для метрологических целей (измерения температуры) для них очень важны однородность материала, которая позволяет воспроизводить термоэлектрические характеристики.

Наоборот, для полупроводников, которые используются в производстве термоэлектрических генераторов и холодильных элементов важно получить как можно более высокий коэффициент добротности (рис.5), который повышается при увеличении неоднородности или анизотропности материала. Величина термоэлектродвижущей силы в полупроводнике зависит от вида энергетического спектра электронов и дырок. В

полупроводнике эффект увлечения электронов фононами оказывает большее влияние, чем в металле. Воздействие магнитного поля также изменяет подвижность носителей тока, соотношение электронной и дырочной проводимостей и, следовательно, термоЭДС.

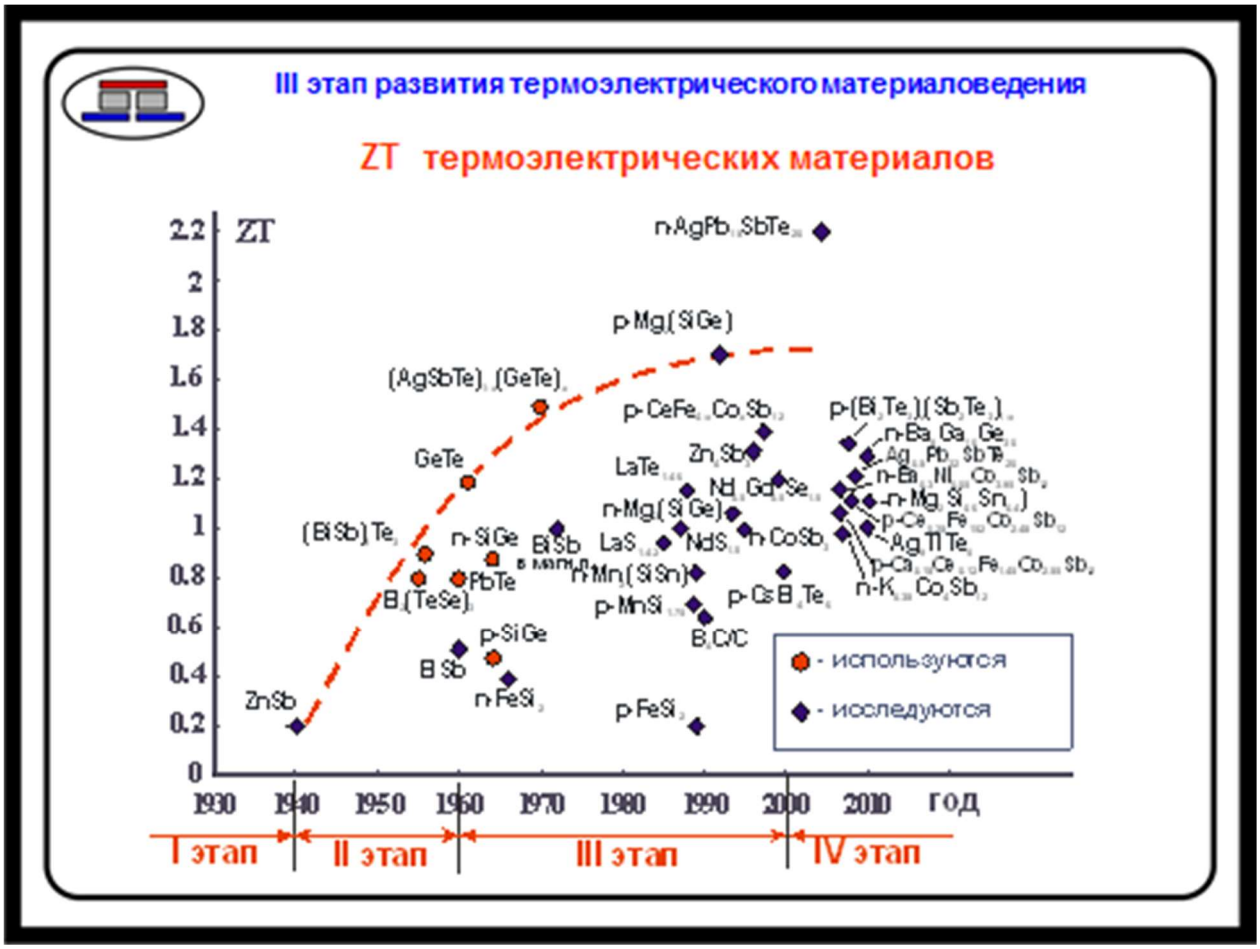
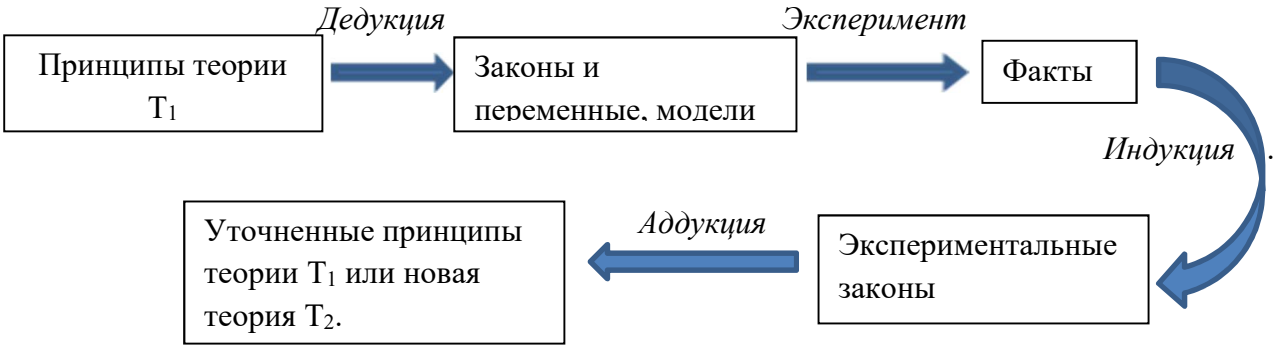


Рисунок 5. Добротность разработанных термоэлектрических материалов-полупроводников [16]

Отсутствие универсального подхода к описанию термоэлектрических явлений не мешает разрабатывать оптимизированные термоэлектрические материалы с заранее заданными свойствами, позволяет совершенствовать принципы конструирования и методику расчета многочисленных термоэлектрических приборов и устройств.

Глава 6. Анализ развития теорий термоэлектричества методом концептуальной трансдукции

Каждая из вышеописанных теорий относится к одной и той же области знания и описывает ее, исходя из собственных теоретических положений. При этом каждая новая теория пытается включить положения предыдущей теории путем некоторых предельных переходов или, как минимум, объяснить тот же набор экспериментальных фактов, исходя из новых предпосылок. Все описанные теории можно расположить в некоторый ряд теорий, в котором каждая последующая теория включает положения предыдущей. Каждая из теорий может быть проанализирована при помощи метода концептуальной трансдукции [17] в виде схемы:



Через процесс выявления противоречий теории (проблематизация) конструируется новая теория, которая, в свою очередь, подвергается концептуальной трансдукции. В таблице 1 приведены основные элементы этого процесса для каждой из описанной теорий.

Если каждую теорию обозначить своим символом, то все вышеперечисленные теории можно выстроить в некоторый ряд теорий:

Тз – теория Зеебека, термомагнетизм;
Тэ – теория Эрстеда, термоэлектричество;
Тк – теория Кельвина, термодинамическая;
Тэг- теория электронного газа;
Ткв – квантовая теория;
Тктд – теория квазитермодинамики необратимых процессов.

Каждая последующая теория выявляет проблемы и противоречия предыдущей теории, опираясь на ее положения, и затем выдвигает новые принципы, на основе которых объясняются проблемы предыдущей теории. Таким образом можно построить проблемный ряд теорий в виде:

$$Тз \rightarrow Тэ \rightarrow Тк \rightarrow Тэг \rightarrow Ткв \rightarrow Тктд$$

Затем каждая предыдущая теория может быть объяснена (интерпретирована) с позиции более развитой теории. При этом эти теории могут быть выстроены в интерпретационный ряд, в котором на первом месте будет стоять самая развитая теория, объясняющая предыдущую теорию, исходя из своих, более совершенных на данный момент, принципов.

$$T_{ктд} \rightarrow T_{кв}^{ктд} \rightarrow T_{эг}^{кв} \rightarrow T_{к}^{эг} \rightarrow T_{э}^{к} \rightarrow T_{з}^{э}$$

Такие ряды научных теорий, в принципе, бесконечны, как бесконечен процесс научного познания.

Концептуальная трансдукция теорий термоэлектричества Таблица 1

Концепты	Теории термоэлектричества					
	Термомагнетизм	Термоэлектрическая	Термодинамическая	Электронная	Квантовая	«Квазитермодинамика» необратимых процессов
Принципы теории	Изменение температуры порождает магнитную поляризацию металлов. Природа электрических и магнитных сил различна.	Электричество порождает магнитные явления. Принцип электромагнетизма.	Законы термодинамики, в т.ч. закон сохранения энергии в изолированной системе	Принцип наличия электронного «газа» в проводнике, подчиняющегося статистике Максвелла-Больцмана и механики Ньютона.	Принципы квантовой механики.	Термодинамика необратимых процессов. Принцип обратимости кинетических коэффициентов Онсагера.
⇓…*дедукция*						
Дедуктивные законы и модели	Магнитное поле Земли обусловлено разницей температур земной коры, содержащей металлы, между экватором и полюсами.	Электрический ток в проводнике вызывает появление магнитного поля вокруг него.	Эффекты Зеебека и Пельтье являются разновидностями превращения энергии в замкнутой цепи из двух проводников. Оба эффекта связаны между собой. Для сохранения энергии в системе должен существовать еще один термоэлектрический эффект. Соотношения Кельвина.	Тепловой поток переносит и электрический заряд. Формулы Друде, Лоренца, Томсона. Обоснование Бором соотношений Кельвина с точки зрения новой теории.	Электронный газ подчиняется квантово-механическим законам. Формула Зоммерфельда. Согласие с тепловой теоремой Нернста. Введение понятий электронной и дырочной проводимостей.	Термодинамические потоки, вызываемые термодинамическими силами. Синтез макроскопических соотношений и микроскопических уравнений квантовой механики. Формулы Самойловича для термоэлектрических явлений с учетом магнитных полей.
⇓…*эксперимент*						
Факты	Явление Зеебека, первый термоэлектрический ряд металлов с различной выраженностью данного эффекта	Явление Зеебека, первая термоэлектрическая батарея-генератор. Действие магнита на вращение рамки с термоэлектрическим током, термоэлектромагнит. Эффект Пельтье.	Экспериментальное доказательство наличия эффекта Томсона в однородном проводнике. Термоэлектрический ряд минералов, металлов и сплавов. Мощные термоэлектрические генераторы. Термоэлектрическая термометрия.	Расчетные значения коэффициентов термоЭДС и Томсона завышены на 1-2 порядка по сравнению с фактическими значениями. Получен и стандартизован стандартный опорный термоэлектрод из чистой платины.	Совпадение расчетов с экспериментом по порядку величины. Правильное описание свойств щелочных металлов. Применение полупроводников в качестве основных материалов для генерирования электроэнергии.	Термопары металлов хорошо описываются макроскопическими соотношениями термоэлектрических цепей. Диффузионная термоЭДС в проводниках термопар. Неоднородность(анизотропность) полупроводников повышает их добротность. Развитие термоэлектрических генераторов и холодильников.
⇓…*индукция*						

Экспериментальные законы и принципы	Разность температур в замкнутом контуре из двух разнородных проводников порождает магнитное поле.	Градиент температуры в замкнутой цепи из двух разнородных проводников вызывает электрический ток в цепи, который вызывает отклонение магнитной стрелки. Место спая двух проводников может нагреваться или охлаждаться в зависимости от направления тока.	Подтверждение взаимосвязи трех термоэлектрических эффектов. Обоснование термоэлектрической эффективности материала.	Расчетные модели позволили объяснить различные свойства материалов. Введено понятие термоэлектрической добротности материала.	Введены понятия потенциального и термоэлектрического поля. Правильный знак расчетных коэффициентов термоЭДС и Томсона.	Обобщенный подход Анатычука к описанию термоэлектрических явлений. Возможность реализации объемных термоэлектрических эффектов.
⇓*…абдукция*						
Уточненные концепты, проблематика	Эксперимент подтвердил гипотезу о тепловом происхождении магнитного поля Земли. Однако источником магнетизма могут быть и другие явления.	Эффекты Зеебека и Пельтье имеют электрическую природу и могут создавать или взаимодействовать с магнитным полем. Причины наблюдаемых явлений и количественные характеристики не описаны.	Термодинамическая теория применима при обратимости всех процессов. Учет теплопроводности нарушает этот принцип.	Микроскопическая теория термоэлектричества. Расчеты не совпадают с фактическими значениями	Квантово-волновая модель кристалла. Расхождение расчетных и экспериментальных данных заметно меньше, но имеется.	Множество моделей описывают разные стороны явлений. Общей теории нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Seebek T.J. Magnetishe polarization of metals and minerals. Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissen schaften zur Berlin, 1825.
2. Oersted H. Notiz von neuen elektrisch-magnetischen verfuchen // Ann.Phys.Chem.-1823- p.430-432.
3. Fourier J., Oersted H. Sur quelques nouvelles experiences thermoelectriques. // Ann.Chem.Phys., 1823, p.375-389.
4. Nuova memoria Sull' elettricita a animale. Divisa in tre lettere diretta al signor Abate Anton Maria Vassali, profssore di fisica nella R.Universita Torino. 1794-1795. // Гальвани А., Вольта А. Избранные работы о животном электричестве. Изд-во Ин-та экспериментальной медицины России, М.-Л., ОГИЗ, 1937.
5. Cumming J. A list of substances arranged according to their thermoelectric relations, with a description of instruments for exhibiting rotation by thermoelectricity // Phil.Mag.-1823- 6- pp.321-323.
6. Watkins F. On thermoelectricity // Phil.Mag.-1837-11-N67- pp.304-307.
7. Thomson W. On mechanical theory of thermoelectricity. // Mathematical and Physical papers. –Cambridge, 1882 – v.1 –p.558; v.2 –p.306.
8. Boltzmann L. Zur Theorie der Thermoelektrischen Erscheinungen. // Wien. Acad. Sitzungsber. – 1888 – 96, N5 –pp.1258-1297.
9. Le Chatelier H. Sur la variation produite par une elevation de temperature dans la force electromotrice des couples thermoelectriques. Compt.Rend.Acad. Sci., 102, 819 (1886).
10. Френкель Я.И. Теория металлов. – Л.: Изд-во АН СССР, 1933 – с.18.
11. Гуревич Л.Э. Термоэлектрические свойства проводников // ЖЭТФ – 1946 - 16, №3, с.123-131.
12. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.- Изд-во АН СССР, 1960 -188 с.
13. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика. – М.: Гостехиздат, 1953. – 439 с.
14. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Гостехтеориздат, 1957. – 532 с.
15. Л.И.Анатычук, Л.И.Вихор Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Институт термоэлектричества, 2012. – изд-во «Букрек», Черновцы, Украина, 180 с.
16. Л.Вихор О развитии термоэлектрического материаловедения. / Доклад на XIII Международном Форум по термоэлектричеству, г.Киев, 2009 г.
17. В.А.Канке Методология научного познания: учебник для студентов вузов / М.: Омега-Л, 2013.