

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ТЕРМОМАГНИТНЫХ  
ЯВЛЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ****А. Г. Самойлович и Л. Л. Коренблит**

## СОДЕРЖАНИЕ

## Часть I. Термодинамическая теория

§ 1. Основные термоэлектрические явления . . . . .	244
§ 2. Термодинамическая трактовка термоэлектрических явлений . . . . .	246
§ 3. Основные результаты классической термодинамики . . . . .	247
§ 4. Понятие о локальном равновесии и медленных процессах . . . . .	248
§ 5. Основные идеи термодинамической теории необратимых процессов и пояснение на примере теплопроводности . . . . .	249
§ 6. Обобщённые законы электропроводности и теплопроводности . . . . .	251
§ 7. Первый принцип термодинамики в дифференциальной форме и поток энергии (уравнение Умова) . . . . .	253
§ 8. Первое термоэлектрическое соотношение . . . . .	254
§ 9. Второе термоэлектрическое соотношение и принцип симметрии кинетических коэффициентов . . . . .	255
§ 10. Второй принцип термодинамики в дифференциальной форме и поток энтропии . . . . .	257
§ 11. Критика вывода второго термоэлектрического соотношения из второго принципа термодинамики . . . . .	258
§ 12. Термоэлектрические явления в анизотропных телах . . . . .	259
§ 13. Термоманитные и гальваномагнитные явления . . . . .	262
§ 14. Кнд термоэлементов . . . . .	268

Часть II. Кинетическая теория. § 15. Функция распределения и кинетические уравнения. § 16. Формальное решение кинетических уравнений. § 17. Обобщённые законы электропроводности и теплопроводности в кинетической теории. § 18. Кинетические уравнения в случае высоких температур. Длина свободного пробега электронов. § 19. Термоэлектрические явления в одновалентных металлах при высоких температурах. § 20. Равновесие электронов в полупроводниках. § 21. Термо-

электрические явления в полупроводниках с атомной решёткой. § 22. Термоэлектрические явления в ионных полупроводниках. § 23. Функции распределения при наличии слабых магнитных полей. § 24. Термомагнитные и гальваномагнитные явления в одновалентных металлах при высоких температурах. § 25. Термомагнитные и гальваномагнитные явления в полупроводниках. § 26. Сравнение теории электрических явлений в полупроводниках с экспериментом. § 27. Заключение.

Изучение термоэлектрических и термомагнитных явлений имеет большое значение для выяснения механизма целого ряда процессов, протекающих в полупроводниках и металлах. В настоящей статье даётся обзор основных теоретических воззрений, относящихся к этим вопросам, и сравнение теории с экспериментальными данными.

Основной нашей задачей являлось исследование современного состояния теории термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках. Однако невозможно излагать теорию термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках в полном отрыве от теории этих же явлений в металлах. Поэтому в этой статье также затронуты некоторые вопросы, относящиеся к металлам, но отнюдь не все, а лишь те, которые характерны и для полупроводников.

В статье излагается термодинамическая теория термоэлектрических и термомагнитных явлений; основанная на термодинамике необратимых процессов. Эта теория даёт общий метод выяснения связи между коэффициентами, характеризующими различные термоэлектрические и термомагнитные эффекты. Во второй части статьи излагается кинетическая теория, позволяющая найти численные значения этих коэффициентов. Кинетическая теория связана неизбежно с определёнными модельными представлениями. Здесь положена в основу общераспространённая «одноэлектронная» теория проводимости.

Следует отметить, что в последние годы советскими учёными (Пекар, Боголюбов, Тябликов)<sup>1-3</sup> разработан новый подход к построению теории ионных полупроводников. Мы надеемся вернуться к этим вопросам позже.

## Часть I

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

#### § 1. Основные термоэлектрические явления

Экспериментально наблюдаются три разных термоэлектрических эффекта в изотропных телах, а именно: термоэдс, эффект Пельтье и эффект Томсона.

Термоэдс возникает в разомкнутой цепи проводников электричества при наличии в ней градиента температуры. При этом важно, чтобы температуры стыков различных проводников были различными. Возникновение термоэдс связано с перераспределением носи-

телей тока вследствие наличия градиента температуры. Термоэдс какой-нибудь пары проводников зависит как от физической природы самих проводников, так и от значений температуры в стыках. Полная термоэдс данной пары проводников называется интегральной ( $A$ ). Для выяснения зависимости термоэдс только от физических свойств данной пары проводников вводится понятие дифференциальной термоэдс ( $\alpha$ ). Дифференциальная термоэдс является характеристикой данного проводника и определяется как

$$\alpha = \frac{\partial A}{\partial T}, \quad (1.1)$$

где переменной считается температура «горячего» спая.

Эффект Пельтье заключается в том, что при прохождении электрического тока через стык двух различных проводников на границе их соприкосновения выделяется (или поглощается) тепло (тепло Пельтье), пропорциональное силе тока. Для количества тепла Пельтье ( $q_{\Pi a/b}$ ), выделяемого в единицу времени, справедлива следующая закономерность:

$$q_{\Pi a/b} = \Pi_{a/b} i, \quad (1.2)$$

где  $i$  — сила тока,  $\Pi_{a/b}$  — коэффициент Пельтье для границы проводников  $a$  и  $b$ . Нужно отметить, что выделение тепла, пропорционального току, связано исключительно с неоднородностью системы, по которой проходит ток, причём совсем не обязательно, чтобы эта неоднородность была обусловлена химическим различием. Например, в проволоке химически однородной, но имеющей неравномерную плотность, также будет выделяться тепло Пельтье. Поэтому, чтобы охватить наиболее общий случай, нам удобнее формулировать закон Пельтье в дифференциальной форме, т. е. в форме закона, относящегося в данной точке вещества.

Именно,

$$Q_{\Pi} = \Pi e j, \quad (1.3)$$

где  $Q_{\Pi}$  — плотность потока тепла Пельтье через данную точку,  $\Pi$  — дифференциальный коэффициент Пельтье,  $e$  — заряд носителя тока,  $j$  — плотность потока частиц, так что  $e j$  — плотность электрического тока. Тепло Пельтье, выделяемое в единице объёма за единицу времени, равно

$$q_{\Pi} = - \operatorname{div} Q_{\Pi}. \quad (1.4)$$

Выделение тепла Пельтье связано с тем, что в различных частях неоднородной системы имеется различное распределение носителей тока по энергиям. Перенос током электрических зарядов в различные места неоднородной системы сопровождается перераспределением носителей тока по энергиям, которое обуславливает выделение тепла Пельтье.

Необходимо заметить, что эффект Пельтье имеет место в термически однородных системах, т. е. при отсутствии в них градиента температуры.

Эффект Томсона состоит в том, что при прохождении электрического тока в термически неоднородной системе (даже в случае химической однородности), т. е. при наличии градиента температуры, будет выделяться добавочное тепло, которое было названо теплом Томсона. Эффект Томсона в дифференциальной форме может быть записан в виде

$$q_T = -\tau e (\mathbf{j} \nabla T), \quad (1.5)$$

где  $q_T$  — выделяемое за единицу времени тепло Томсона, рассчитанное на единицу объема ( $q_T > 0$ , если тепло выделяется),  $\tau$  — коэффициент Томсона.

Выделение тепла Томсона связано с двумя причинами: во-первых, градиент температуры создаёт неоднородность в распределении носителей тока, что приводит к своеобразному эффекту Пельтье; во-вторых, при прохождении электрический ток производит добавочную работу против термоэлектрического поля.

Следует отметить, что перечисленные три эффекта не являются единственными термоэлектрическими эффектами. В анизотропных телах (кристаллах) наблюдаются ещё и другие эффекты (см. § 12).

## § 2. Термодинамическая трактовка термоэлектрических явлений

Как известно, В. Томсон в 1854 г. разработал термодинамическую теорию термоэлектрических явлений<sup>4</sup>, одновременно открыв при этом новый эффект, названный впоследствии в литературе его именем.

Томсон применил к анализу термоэлектрических явлений первый и второй принципы термодинамики, считая термоэлектрические процессы обратимыми. Пропорциональность теплот Пельтье и Томсона силе электрического тока и, следовательно, то обстоятельство, что при изменении направления тока вместо выделения тепла будет поглощение, или, наоборот, делает естественным предположение, что в случае эффектов Томсона и Пельтье мы имеем дело с процессами, обратимыми в термодинамическом смысле слова.

Основные результаты термодинамической теории термоэлектрических явлений сводятся к установлению взаимной связи между различными термоэлектрическими явлениями. Следствием первого принципа термодинамики является соотношение

$$\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha, \quad (2.1)$$

которое носит название первого термоэлектрического соотношения. Из второго принципа термодинамики Томсон вывел, что

$$\Pi = T\alpha. \quad (2.2)$$

Равенство (2.2) носит название второго термоэлектрического соотношения. Комбинируя (2.1) и (2.2), легко получить, что

$$\tau = T \frac{d\alpha}{dT}. \quad (2.3)$$

Это очень важно практически, так как отсюда ясно, что если справедливы термоэлектрические соотношения, то для изучения всех термоэлектрических явлений достаточно измерять только одну величину, например дифференциальную термоэдс, как наиболее легко поддающуюся измерению.

Следует, однако, подчеркнуть, что сам Томсон<sup>4</sup> высказывал сомнение в применимости к анализу термоэлектрических явлений термодинамики обратимых процессов, поскольку прохождение электрического тока есть, по существу, процесс необратимый, связанный с необратимым выделением джоулева тепла, квадратично зависящего от тока.

Ещё более острой критике подверг теорию Томсона Больцман<sup>5</sup>, указавший на то, что если необратимостью, связанной с выделением джоулева тепла, и можно пренебречь при малых токах, то необратимость вследствие теплопроводности должна иметь существенное значение, так как обусловленный теплопроводностью поток тепла, будучи так же, как эффект Томсона, пропорциональным градиенту температуры, не может уже считаться пренебрежимо малым.

Однако ввиду того, что термоэлектрические соотношения неоднократно проверялись экспериментально, и, по крайней мере в пределах ошибок опыта, оправдывались, дискуссия потеряла остроту.

В последние годы<sup>6-8</sup> была разработана более детально термодинамика необратимых процессов, в которой вместо неравенств, справедливых в классической термодинамике и трудно применимых для получения каких-нибудь количественных заключений, входят соответствующие уравнения, допускающие количественный анализ различных необратимых процессов.

Применение этой теории к термоэлектрическим явлениям позволило установить, что первое термоэлектрическое соотношение, будучи основным на первом принципе термодинамики, остаётся справедливым всегда. Что же касается второго термоэлектрического соотношения, то оно, при известных условиях, должно замениться другим аналогичным соотношением (см. § 12).

### § 3. Основные результаты классической термодинамики

Классическая термодинамика в основном опирается на следующие утверждения:

I. Количество поглощаемого системой тепла  $Q(d)$  в силу первого принципа термодинамики может быть выражено соотношением

$$Q(d) = dE + A(d) - p_0 dN, \quad (3.1)$$

где  $dE$  — изменение внутренней энергии системы,  $A(d)$  — производимая ею работа против внешних сил,  $\mu_0$  — химический потенциал,  $dN$  — изменение числа частиц в системе.

II. Для обратимых процессов второй принцип термодинамики приводит к соотношению

$$TdS = Q(d). \quad (3.2)$$

III. Для необратимых процессов равенство (3.2) заменяется неравенством

$$TdS > Q(d). \quad (3.3)$$

Для дальнейшего неравенству (3.3) удобнее придать другую форму, известную под названием неравенства Клаузиуса.

Представим себе некоторую систему, которая переходит из одного состояния в другое и при этом обменивается теплом с системой термостатов, имеющих температуры  $T_1, T_2, T_3, \dots$  и т. д. Пусть  $\Delta S$  — изменение энтропии системы при таком переходе, а  $\Delta S_i$  — изменение энтропии  $i$ -го термостата. Так как рассматриваемая система вместе с термостатом образует в целом адиабатически изолированную систему, согласно второму принципу термодинамики общая энтропия должна возрастать, если хоть на каком-либо участке процесса имела место необратимость. Таким образом

$$\Delta S + \sum_i \Delta S_i > 0. \quad (3.4)$$

Но в случае термостатов, независимо от того, имеет ли место обратимый или необратимый обмен теплом  $\Delta S_i = -(Q_i / T_i)$  (здесь знак минус взят потому, что мы считаем то тепло положительным, которое поглощается рассматриваемой системой). Подставляя это в неравенство (3.4), получим

$$\Delta S > \sum_i \frac{Q_i}{T_i}. \quad (3.5)$$

#### § 4. Понятие о локальном равновесии и медленных процессах

Излагаемая ниже термодинамическая теория необратимых процессов основана на понятиях локального равновесия и медленных процессов. Всякое макроскопическое тело можно разделить на макроскопически малые части, т. е. такие части, которые, будучи малы с макроскопической точки зрения, содержат ещё множество частиц. Эти части, взаимодействуя с окружающими частицами только на своей поверхности, являются почти изолированными.

Термодинамическое равновесие устанавливается раньше всего в такой малой части тела и поэтому этим малым частям тела можно приписать определённые температуры, химические потенциалы и другие термодинамические величины. Таким образом можно гово-

речь о локальном равновесии в небольших частях тела, когда система в целом ещё не находится в равновесии. Значительно медленнее происходят механические процессы во всем теле — передача давления с одного места на другое. Ещё медленнее происходит установление полного термодинамического равновесия в большом объеме, а именно, диффузия, теплопроводность и т. д. Эти резкие различия в скоростях и позволяют нам говорить о температурах, химических потенциалах отдельных частей тела, т. е. описывать медленные процессы посредством понятий теории равновесия.

Именно на таких допущениях построена классическая теория теплопроводности. Излагаемая ниже термодинамическая теория необратимых процессов является прямым обобщением классической теории теплопроводности<sup>9-10</sup>.

### § 5. Основные идеи термодинамической теории необратимых процессов и пояснение на примере теплопроводности

Термодинамическая теория необратимых процессов исходит из некоторого обобщения основных равенств (3.1) и (3.2) классической термодинамики. Во-первых, предполагается, что эти равенства остаются справедливыми в дифференциальном смысле, т. е. по отношению к небольшим объемам, внутри которых имеет место локальное равновесие. При этом под величинами  $Q(d)$ ,  $E$ ,  $S$  следует понимать соответствующие удельные величины (например, отнесенные к одной частице или к единице объема). Это вполне естественно, так как, например, равенство (3.2) в случае, когда температура неодинакова в разных частях системы, имеет смысл только в такой трактовке. Во-вторых, предполагается, что энтропия зависит только от тех термодинамических параметров, функцией которых она является при равновесии. Явным образом энтропия от координат и времени не зависит. Зависимость энтропии от координат и времени входит только через зависимость энергии, температуры и химического потенциала от этих переменных. Это допущение также вполне естественно при предположении локального равновесия. Наконец, предполагается, что суммарные изменения энергии и энтропии внутри данной системы складываются аддитивно из соответствующих изменений в отдельных объемах.

Таким образом, основные уравнения термодинамики необратимых процессов могут быть записаны в следующей форме:

$$\frac{Q(d)}{dt} = \frac{dE}{dt} + \frac{A(d)}{dt} - \int \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau, \quad (5.1)$$

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{1}{T} \frac{Q'(d)}{dt} d\tau, \quad (5.2)$$

причём

$$E = \int \varepsilon d\tau, \quad (5.3)$$

$$S = \int s d\tau, \quad (5.4)$$

где  $\varepsilon$  и  $s$  — объёмные плотности энергии и энтропии,  $\frac{Q'(d)}{dt} d\tau$  — количество тепла, сообщаемое элементу объёма  $d\tau$  в единицу времени,  $\mu_0$  — химический потенциал в данной точке, а  $\frac{\partial \rho}{\partial t}$  — изменение числа частиц в данной точке. Интегрирование производится по объёму, занимаемому системой.

На первый взгляд кажется, что эти допущения находятся в резком противоречии с классической термодинамикой, согласно которой вместо равенства (5.2) имеет место соответствующее неравенство (3.3). Однако на самом деле противоречия здесь нет, так как при переходе от отдельных элементов объёма к системе в целом учитывается изменение энтропии, вызванное необратимыми процессами. Допущение локального равновесия даёт возможность вычислить это добавочное изменение.

Для того чтобы это стало ясным, проиллюстрируем изложенное на примере теплопроводности. Выделим в неравномерно нагретой среде некоторый фиксированный объём и рассмотрим в нём баланс энергии и энтропии. Так как объём является фиксированным и нет потока частиц, то  $A(d) = 0$ ,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$  и соотношение (5.1) принимает вид

$$\frac{dE}{dt} = \frac{Q(d)}{dt}. \quad (5.5)$$

Обозначим через  $\mathbf{Q}$  плотность потока тепла. Тогда, очевидно, энергия в заданном объёме может измениться только за счёт притока тепла извне. Поэтому мы можем написать, что

$$\frac{dE}{dt} = \frac{Q(d)}{dt} = - \oint (\mathbf{Qn}) do = - \int \operatorname{div} \mathbf{Q} d\tau, \quad (5.6)$$

где  $do$  — элемент поверхности, ограничивающей выбранный объём,  $d\tau$  — элемент объёма.

Аналогичным образом второй принцип термодинамики может быть записан в следующем виде:

$$\frac{dS}{dt} = - \oint \frac{1}{T} (\mathbf{Qn}) do + \int \left( \mathbf{Q} \nabla \frac{1}{T} \right) d\tau. \quad (5.7)$$

Заметим теперь, что  $-(\mathbf{Qn}) do$  есть количество тепла, которое входит в систему через элемент поверхности  $do$ . Обозначим его



через  $q(d)$ . Далее воспользуемся законом теплопроводности, согласно которому

$$\mathbf{Q} = -\chi \nabla T, \quad (5.8)$$

где  $\chi$  — коэффициент теплопроводности, причём всегда  $\chi > 0$ . Таким образом, окончательно имеем

$$\frac{dS}{dt} = \oint \frac{q(d)}{T} + \int \chi \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2 d\tau. \quad (5.9)$$

Здесь первый интеграл представляет собой изменение энтропии системы за счёт тепла, притекавшего извне, а именно, эта величина и стоит в правой части неравенства Клаузиуса (3.5). Второй член уравнения (5.9) представляет собой изменение энтропии, вызванное необратимой теплопроводностью внутри рассматриваемого объёма. Так как этот второй член всегда положителен, то выражение (5.9), а также, конечно, и общее выражение (5.2) не противоречат неравенству Клаузиуса.

## § 6. Обобщённые законы электропроводности и теплопроводности

Для дальнейшего необходимо воспользоваться так называемыми обобщёнными законами электропроводности и теплопроводности. Рассмотрим сначала термически однородную систему, т. е. такую, в которой температура везде одинакова. В такой системе, если она находится в равновесии, химический потенциал во всех точках имеет одно и то же значение. Если, кроме того, имеется электрическое поле, то условие равновесия требует, чтобы оставался постоянным так называемый электрохимический потенциал:

$$\mu = \mu_0 + e\varphi. \quad (6.1)$$

Так как ток вызывается нарушением равновесия, т. е. тем, что  $\mu$  становится неодинаковым в разных точках системы, естественно предположить, что плотность тока пропорциональна градиенту  $\mu$ :

$$\mathbf{j} \sim \nabla \mu.$$

Тогда в частном случае физически однородной системы ( $\mu_0 = \text{const}$ ,  $\nabla \mu_0 = 0$ ), получим

$$e\mathbf{j} \sim \mathbf{E},$$

т. е. закон Ома. Кроме того, диффузия частиц (а следовательно, дополнительный ток) может быть вызвана градиентом температуры. Таким образом, полная плотность потока частиц может быть записана в виде

$$\mathbf{j} = a \nabla \mu + b \nabla T, \quad (6.2)$$

что и представляет собой обобщённый закон электропроводности.

Аналогично этому, поток тепла может быть обусловлен не только градиентом температуры, но и переносом энергии частицами. Этот добавочный поток тепла, так же как и поток частиц, будет, естественно, пропорциональным  $\nabla\mu$ . Таким образом обобщенный закон теплопроводности можно написать в виде

$$\mathbf{q} = c\nabla\mu + d\nabla T, \quad (6.3)$$

где  $\mathbf{q}$  — общий поток тепла с учётом конвекции.

Отметим, что, постулируя пропорциональность  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{q}$  градиентам химического потенциала и температуры [(6.2) и (6.3)], мы тем самым отрицаем возможность возникновения термоэдс в однородных изотропных цепях (так называемый эффект Бенедикса). Реальность этого эффекта, несмотря на многочисленные (и противоречивые) исследования, посвящённые этому вопросу, нельзя считать установленной. Единственное заключение, которое с полной достоверностью можно сделать на основании этих исследований — это то, что если даже эффект Бенедикса существует, то он должен быть ничтожно мал по сравнению с обычной термоэдс.

Коэффициенты уравнений (6.2) и (6.3) однозначным образом связаны с материальными константами проводящей среды. Так, легко видеть, что

$$a = -\frac{1}{e^2} \sigma, \quad (6.4)$$

где  $\sigma$  — удельная электропроводность.

Аналогичным образом теплопроводность

$$\kappa = \frac{bc}{a} - d. \quad (6.5)$$

Если мы исключим  $\nabla\mu$  из (6.3) посредством (6.2), получим

$$\mathbf{q} = -\kappa\nabla T + \frac{c}{a} \mathbf{j} = -\kappa\nabla T - \frac{e^2 c}{\sigma} \mathbf{j}. \quad (6.6)$$

Второй член этого выражения представляет собой поток тепла Пельтье. Сравнивая полученное выражение с (1.3), получим для дифференциального коэффициента Пельтье

$$\Pi = -\frac{ec}{\sigma}. \quad (6.7)$$

Таким образом, коэффициент  $c$  связан с дифференциальным коэффициентом Пельтье.

Коэффициент  $b$  связан с дифференциальной термоэдс, что можно показать следующим образом. При отсутствии тока в неравномерно нагретой системе имеется термоэлектрическое поле, которое на основании (6.1), (6.2) и (6.4) может быть записано в виде

$$\mathbf{E} = \frac{1}{e} \nabla\mu_0 - \frac{eb}{\sigma} \nabla T. \quad (6.8)$$

Термоэдс определяется как контурный интеграл вдоль всей цепи

$$A = \int E_l dl.$$

Подставляя  $E_l$  из уравнения (6.8) и учитывая тот факт, что  $\int \nabla \mu_0 dl = 0$  вследствие равенства  $\mu_0$  на концах цепи, получаем

$$A = - \int_{T_1}^{T_2} e \frac{b}{\sigma} dT. \quad (6.9)$$

Согласно формуле (1.1)

$$\alpha = - e \frac{b}{\sigma}, \quad (6.10)$$

$\alpha$  — абсолютная термоэдс, характерная для данного вещества.

На основании изложенного, обобщённые законы электропроводности и теплопроводности могут быть записаны в виде:

$$ej = - \frac{1}{e} \sigma \nabla \mu - \alpha \nabla T, \quad (6.11)$$

$$q = - \kappa \nabla T + \Pi ej. \quad (6.12)$$

В заключение заметим, что понятия электрохимического потенциала и температуры как функции «точки», используемые, например, в уравнениях (6.11) и (6.12), являются абстракциями, законность которых зиждется на принципе локального равновесия. Предел применимости этого принципа, а следовательно, и понятия термодинамической функции в «точке» могут быть выяснены лишь на основе кинетической теории. Поэтому подробное обсуждение этого вопроса будет дано ниже, в § 27.

## § 7. Первый принцип термодинамики в дифференциальной форме и поток энергии (уравнение Умова)

Для теории термоэлектрических явлений удобно ввести первый принцип термодинамики в дифференциальной форме. При этом мы получим выражение для плотности потока энергии. Рассмотрим опять некоторый фиксированный объём внутри системы. Изменение энергии внутри этого объёма может быть обусловлено следующими причинами:

- 1) притоком тепла,
- 2) притоком частиц,
- 3) изменением потенциальной энергии электрических зарядов и
- 4) вследствие работы электрического тока.

Используя результаты §§ 5 и 6, можно написать

$$\frac{dE}{dt} = - \int \operatorname{div} q d\tau + \int \mu_0 \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau + e \int \varphi \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau - \int (j \nabla \mu) d\tau. \quad (7.1)$$

Здесь первый член представляет собой изменение энергии вследствие притока тепла, второй член — вследствие притока частиц, третий — вследствие перераспределения электрических зарядов, четвертый — вследствие работы электрического тока.

В дифференциальной форме, учитывая закон сохранения частиц

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (7.2)$$

первый принцип термодинамики может быть записан в следующем виде:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w} = 0, \quad (7.3)$$

где

$$\mathbf{w} = \mathbf{q} + \mu \mathbf{j} \quad (7.4)$$

— плотность потока энергии. Уравнение сохранения энергии в таком виде впервые получено Н. А. Умовым<sup>11</sup>.

Таким образом, поток энергии складывается из потока тепла и конвекции химического потенциала. Так как химический потенциал рассчитан на одну частицу, а

$$\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}, \quad (7.5)$$

где  $\mathbf{v}$  — скорость частиц, то

$$\mu \mathbf{j} = \mu \rho \mathbf{v} = (\varepsilon - Ts + p + e\varphi) \mathbf{v}. \quad (7.6)$$

Таким образом конвекция химического потенциала складывается из следующих частей:

- 1) перенос частицами энергии ( $\varepsilon \mathbf{v}$ ),
- 2) перенос тепла вследствие конвекции энтропии ( $Ts \mathbf{v}$ ),
- 3) перенос энергии вследствие работы сил давления ( $p \mathbf{v}$ ),
- 4) перенос потенциальной энергии.

## § 8. Первое термоэлектрическое соотношение

Теперь легко можно получить первое термоэлектрическое соотношение из закона сохранения энергии. В случае стационарных токов

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (8.1)$$

Пользуясь (7.4) и (6.12), имеем

$$\mathbf{w} = -\kappa \nabla T + (\mu + e\Pi) \mathbf{j}. \quad (8.2)$$

Отсюда получаем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \operatorname{div} (\kappa \nabla T) - (\mathbf{j} \nabla [\mu + e\Pi]). \quad (8.3)$$

Раскрывая последний член, заметим, что  $\Pi$  может зависеть от координат непосредственно (вследствие неоднородности системы) и через температуру.

Таким образом получаем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \operatorname{div}(\chi \nabla T) - e(\nabla \Pi_T \mathbf{j}) - e \frac{\partial \Pi}{\partial T}(\mathbf{j} \nabla T) - (\mathbf{j} \nabla \mu). \quad (8.4)$$

Исключая из этого выражения  $\nabla \mu$  с помощью (6.11), получаем

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \operatorname{div}(\chi \nabla T) + \frac{e^2 \mathbf{j}^2}{\sigma} - e(\nabla \Pi_T \mathbf{j}) - e \left( \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha \right) (\mathbf{j} \nabla T). \quad (8.5)$$

Таким образом изменение энергии складывается из следующих частей:

- 1) выделение энергии вследствие теплопроводности,
- 2) выделение тепла Джоуля,
- 3) выделение тепла Пельтье,
- 4) последний член есть тепло Томсона.

Сопоставляя выражение, полученное для него с формулой (1.5), имеем

$$\tau = \frac{\partial \Pi}{\partial T} - \alpha, \quad (8.6)$$

т. е. первое термоэлектрическое соотношение.

Таким образом, как это ясно из приведенного вывода, первое термоэлектрическое соотношение вытекает из первого принципа термодинамики, если принять обобщенные законы электропроводности и теплопроводности.

Из формулы (8.6) видно, что эффект Томсона обусловлен двумя факторами, о которых речь шла в § 1.

### § 9. Второе термоэлектрическое соотношение и принцип симметрии кинетических коэффициентов

Часто встречающееся в литературе утверждение, что второе термоэлектрическое соотношение вытекает из второго принципа термодинамики — неверно. Как сейчас будет показано, второе термоэлектрическое соотношение в действительности вытекает из так называемого принципа симметрии кинетических коэффициентов (сформулированного в общем виде Онзагером<sup>12</sup>), который не эквивалентен второму принципу термодинамики и содержит более далеко идущие допущения. Критика вывода термоэлектрического соотношения из второго принципа термодинамики будет приведена в § 11.

Напишем обобщенные законы электропроводности и теплопроводности в форме

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{j} &= -\gamma_{11} \nabla \frac{\mu}{T} + \gamma_{12} \nabla \frac{1}{T}, \\ \mathbf{q} &= -\gamma_{21} \nabla \frac{\mu}{T} + \gamma_{22} \nabla \frac{1}{T} - \mu \mathbf{j}, \end{aligned} \right\} \quad (9.1)$$

которая эквивалентна (6.2) и (6.3). Коэффициенты обоих

представлений связаны между собой следующими соотношениями:

$$\left. \begin{aligned} a &= -\frac{1}{T} \gamma_{11}, \\ b &= \frac{1}{T^2} (\mu \gamma_{11} - \gamma_{21}), \\ c &= \frac{1}{T} (\mu \gamma_{11} - \gamma_{21}), \\ d &= -\frac{1}{T^2} [\mu^2 \gamma_{11} - \mu (\gamma_{12} + \gamma_{21}) + \gamma_{22}]. \end{aligned} \right\} \quad (9.2)$$

Принцип симметрии кинетических коэффициентов утверждает, что

$$\gamma_{12} = \gamma_{21}. \quad (9.3)$$

Отсылая читателя за выводом к соответствующей литературе<sup>12-14</sup>, отметим здесь только, что в основе доказательства симметрии кинетических коэффициентов лежат следующие допущения:

- 1) обратимость микропроцессов,
- 2) справедливость гипотезы локального равновесия,
- 3) справедливость предположения о том, что рассасывание флуктуаций подчиняется тем же закономерностям, что и течение макроскопических необратимых процессов (если флуктуации достаточно велики).

Сопоставляя (9.3) и (9.2), получаем

$$c = bT, \quad (9.4)$$

откуда, на основании (6.7) и (6.10),

$$\Pi = T\alpha, \quad (9.5)$$

а это и есть второе термоэлектрическое соотношение. Следовательно, последнее справедливо только при выполнении тех условий, которые обеспечивают симметрию кинетических коэффициентов.

Так, например, при наличии магнитного поля микропроцессы уже не будут обратимыми в обычном смысле слова. В этом случае уравнения движения остаются инвариантными только если одновременно с изменением знака времени обращается направление магнитного поля. При этом<sup>15</sup>

$$\gamma_{12}(\mathbf{H}) = \gamma_{21}(-\mathbf{H}). \quad (9.6)$$

В общем случае второе термоэлектрическое соотношение должно быть заменено следующим<sup>6</sup>:

$$\Pi - T\alpha = \frac{1}{e\gamma_{11}} (\gamma_{21} - \gamma_{12}). \quad (9.7)$$

### § 10. Второй принцип термодинамики в дифференциальной форме и поток энтропии

Рассмотрим некоторый фиксированный объём внутри системы. В этом случае в соответствии с формулой (5.2) энтропия внутри этого объёма может меняться за счёт перераспределения частиц и энергии внутри этого объёма ( $A(d)=0$ ). Таким образом, мы можем написать

$$\frac{dS}{dt} = \int \frac{\partial s}{\partial t} d\tau = \int \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} d\tau - \int \frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau,$$

причём здесь под  $\mu$  понимается электрохимический потенциал. Так как это справедливо для любого объёма, то мы получаем выражение второго принципа термодинамики в дифференциальной форме

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t}. \quad (10.1)$$

Используя законы сохранения (7.2) и (7.3), а также связь между плотностью потока энергии и плотностью потока тепла (7.4), получаем

$$\frac{\partial S}{\partial t} = -\operatorname{div} \frac{\mathbf{q}}{T} + \left( \mathbf{w} \nabla \frac{1}{T} \right) - \left( \mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T} \right). \quad (10.2)$$

Вектор

$$\mathbf{S} = \frac{\mathbf{q}}{T} \quad (10.3)$$

называется плотностью потока энтропии. Уравнение (10.2) выражает тот факт, что изменение энтропии в данном месте может происходить как за счёт притока энтропии извне, так и за счёт необратимых процессов, протекающих внутри данного объёма. Можно показать, что определение векторов потока энтропии  $\mathbf{S}$  (10.3) и потока энергии  $\mathbf{w}$  (7.4) с помощью дифференциальных уравнений (7.3) и (10.2) становится вполне однозначным, если потребовать, чтобы эти векторы были тождественно равными нулю везде вне проводников электрического и теплового потоков<sup>14</sup>.

Подставляя в (10.3) выражение (6.12) для  $\mathbf{q}$ , получаем

$$\mathbf{S} = -\frac{\alpha}{T} \nabla T + \frac{\Pi}{T} \mathbf{e} \mathbf{j}. \quad (10.4)$$

Первый член представляет собой, следовательно, поток энтропии вследствие теплопроводности, а второй — перенос энтропии потоком частиц. Обозначая эту часть потока энтропии через  $S_j$ , получаем

$$\Pi = \frac{T}{e} S_j. \quad (10.5)$$

Аналогично имеем

$$\alpha = \frac{1}{e} S_j, \quad (10.6)$$

$$\tau = \frac{T}{e} \frac{\partial S_j}{\partial T}. \quad (10.7)$$

Таким образом, термоэлектрические явления связаны с переносом энтропии током, на что впервые указал Эренфест<sup>15</sup>. Именно с этим обстоятельством связана своеобразная «обратимость» термоэлектрических явлений.

### § 11. Критика вывода второго термоэлектрического соотношения из второго принципа термодинамики

Томсон вывел соотношение  $\Pi = T\alpha$ , допустив, что термоэлектрические теплоты выделяются или поглощаются обратимым образом. Как мы уже указывали, он пренебрегал тем фактом, что термоэлектрические процессы сопровождаются необратимыми явлениями. В более поздних работах по термодинамической теории термоэлектрических явлений (см., например,<sup>7,15</sup>) учитывалось наличие необратимых процессов, однако сохранялось прежнее предположение об обратимости выделения (поглощения) термоэлектрических теплот. Мы покажем сейчас, что действительно, сделав такое допущение, можно получить второе термоэлектрическое соотношение без применения принципа симметрии кинетических коэффициентов. Необходимо, однако, подчеркнуть, что допущение об обратимости термоэлектрических теплот не вытекает из второго принципа термодинамики и является дополнительным предположением.

Рассмотрим фиксированный объем, в котором в данный момент времени имеется какое-то распределение токов тепла и электричества. Согласно (10.2) для изменения энтропии внутри этого объема мы можем написать

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} \int s \, d\tau = \int \left\{ \left( \mathbf{w} \nabla \frac{1}{T} \right) - \left( \mathbf{j} \nabla \frac{\mu}{T} \right) \right\} d\tau + \oint \frac{1}{T} (\mathbf{q} \mathbf{n}) \, d\sigma. \quad (11.1)$$

После элементарных преобразований получим

$$\frac{\partial}{\partial t} \int s \, d\tau = \int \left\{ \kappa \left( \frac{\nabla T}{T} \right)^2 + \frac{(\mathbf{e} \mathbf{j})^2}{T\sigma} \right\} d\tau + \int \frac{1}{T} \left( \alpha - \frac{\Pi}{T} \right) (\mathbf{e} \mathbf{j} \nabla T) \, d\tau + \oint \frac{1}{T} (\mathbf{q} \mathbf{n}) \, d\sigma. \quad (11.2)$$

Первый член в правой части (11.2) представляет собой возрастание энтропии вследствие необратимых процессов теплопроводности и выделения джоулева тепла. Второй член представляет собой возрастание энтропии вследствие термоэлектрических процессов. Третий член — изменение энтропии вследствие притока тепла через поверхность. Однако так как, по предположению, термоэлектрические яв-



ния обратимы, то

$$\int \frac{1}{T} \left( \alpha - \frac{\Pi}{T} \right) (e \mathbf{j} \nabla T) d\tau = 0.$$

Ввиду того, что это должно быть справедливо для любого объема, такое равенство возможно только при условии

$$\Pi = T\alpha.$$

Сказанное в предыдущем параграфе показывает, однако, что предположение об обратимости термоэлектрических явлений является произвольным допущением, которое не всегда может быть оправдано. Поэтому второе термоэлектрическое соотношение не есть следствие термодинамики, а является выражением закономерностей, относящихся к кинетике протекания термоэлектрических явлений.

## § 12. Термоэлектрические явления

### в анизотропных телах

Изложенная в предыдущих параграфах теория легко может быть обобщена на случай анизотропных тел<sup>15</sup>. При этом теория предсказывает существование нового эффекта, имеющего место только в анизотропных телах. Наличие этого эффекта было неоднократно подтверждено экспериментально. Для построения теории термоэлектрических явлений в анизотропных телах, достаточно обобщить естественным образом основные соотношения (6.11) и (6.12). Именно, коэффициенты, входящие в эти уравнения, следует теперь рассматривать как тензорные величины. В тензорном представлении эти соотношения могут быть написаны следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} e j_i &= -\frac{1}{e} \sigma_{ik} \frac{\partial \mu}{\partial x_k} - \sigma_{il} \alpha_{lk} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i &= -\chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \Pi_{ik} e j_k, \end{aligned} \right\} \quad i, k = 1, 2, 3, \quad (12.1)$$

причем здесь использовано обычное условие суммирования по дважды встречающимся индексам.

Заметим, что из принципа симметрии кинетических коэффициентов следует, что тензоры электропроводности ( $\sigma_{ik}$ ) и теплопроводности ( $\chi_{ik}$ ) — симметричны<sup>12</sup>:

$$\sigma_{ik} = \sigma_{ki}, \quad \chi_{ik} = \chi_{ki}. \quad (12.2)$$

Тензоры  $\alpha_{ik}$  и  $\Pi_{ik}$  являются обобщениями коэффициентов  $\alpha$  и  $\Pi$  и оказываются связанными с термоэдс и эффектом Пельтье.

Согласно первому принципу термодинамики и на основании выражения (12.1), имеем

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \rho_{ik} e_{ji} e_{jk} - \left( \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} \right)_T e_{jk} + \\ + \left( \alpha_{ik} - \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial T} \right) e_{ji} \frac{\partial T}{\partial x_k} - \Pi_{ik} \frac{\partial}{\partial x_i} e_{jk}, \end{aligned} \right\} \quad (12.3)$$

где  $\rho_{ik}$  — тензор электрического сопротивления, обратный тензору проводимости  $\sigma_{ik}$ . Введение тензорного коэффициента Томсона  $\tau_{ik}$  (аналог изотропного коэффициента  $\tau$ ) по формуле

$$\tau_{ik} = \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial T} - \alpha_{ik} \quad (12.4)$$

позволяет переписать равенство (12.3) в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \rho_{ik} e_{ji} e_{jk} - \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} e_{jk} - \\ - \tau_{ik} e_{ji} \frac{\partial T}{\partial x_k} - \Pi_{ik} \frac{\partial}{\partial x_i} e_{jk}. \end{aligned} \right\} \quad (12.5)$$

Первые два члена в правой части этого равенства представляют собой теплоты, выделяемые вследствие теплопроводности и омической работы тока (джоулево тепло). Третий и четвертый члены являются обобщенными на случай анизотропных сред выражениями для уже известных нам теплот Пельтье и Томсона. Последний член связан исключительно с анизотропией среды (он пропадает в изотропной среде) и представляет собой новый тепловой эффект, свойственный только кристаллам.

Перепишем обобщенные законы электропроводности и теплопроводности (12.1) в виде

$$\left. \begin{aligned} j_i = -\gamma_{11}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu}{T} + \gamma_{12}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{T}, \\ q_i = -\gamma_{21}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{\mu}{T} + \gamma_{22}^{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \frac{1}{T} - \tau_{ij} j_j, \end{aligned} \right\} \quad i, k = 1, 2, 3. \quad (12.6)$$

Система уравнений (12.6), будучи тензорным аналогом системы (9.1), очевидно, совпадает с (12.1) при вполне определенных соотношениях между коэффициентами этих двух систем. А именно, должны иметь место следующие равенства:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{11}^{ik} = \frac{1}{e} T \sigma_{ik}, \\ \frac{1}{T^2} [\mu^2 \gamma_{11}^{ik} - \mu (\gamma_{12}^{ik} + \gamma_{21}^{ik}) + \gamma_{22}^{ik}] = \chi_{ik}, \end{aligned} \right\} \quad (12.7)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{T} (\mu \gamma_{11}^{ik} - \gamma_{21}^{ik}) = -\frac{1}{e} \Pi_{il} \sigma_{lk}, \\ \frac{1}{T^2} (\mu \gamma_{11}^{ik} - \gamma_{12}^{ik}) = -\frac{1}{e} \sigma_{il} \alpha_{ik}. \end{aligned} \right\} \quad (12.8)$$

Принцип симметрии кинетических коэффициентов в случае анизотропных тел утверждает, что

$$\gamma_{12}^{ik} = \gamma_{21}^{ki}. \quad (12.9)$$

Первое уравнение (12.7) свидетельствует о симметричности коэффициентов  $\gamma_{11}^{ik}$ :

$$\gamma_{11}^{ik} = \gamma_{11}^{ki}, \quad (12.10)$$

откуда следует, что

$$\Pi_{ik} = T \alpha_{ki}, \quad (12.11)$$

т. е. второе термоэлектрическое соотношение.

С помощью соотношения (12.11) уравнение (12.3) перепишется в виде

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \rho_{ik} e j_i e j_k - T \frac{\partial}{\partial x_i} (S_{ik} j_k), \quad (12.12)$$

где

$$S_{ik} = \frac{\Pi_{ik}}{T} \quad (12.13)$$

— компонента потока энтропии, а член

$$q = -T \frac{\partial}{\partial x_i} (S_{ik} j_k) \quad (12.14)$$

представляет собой тепло, выделяемое вследствие термоэлектрических процессов.

Переходя в (12.14) от дифференциальной формы к интегральной и пользуясь теоремой Остроградского-Гаусса, легко получить следующую формулу для количества тепла  $Q_{\Pi}$ , выделяемого вследствие эффекта Пельтье на единице поверхности раздела двух сред:

$$Q_{\Pi} = T \left| S_{ik} j_k n_i \right|_a, \quad (12.15)$$

где  $n_i$  — косинусы нормали к поверхности.

Из (12.15) следует, что в анизотропных телах может иметь место эффект Пельтье даже в однородных областях, если только в них имеются стыки различно направленных кристаллов (рис. 1). Выделение тепла Пельтье может также иметь место, как это видно из формулы (12.15), на

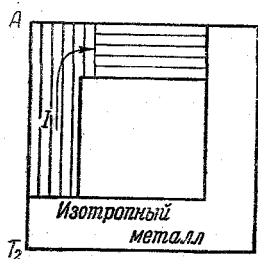


Рис. 1.

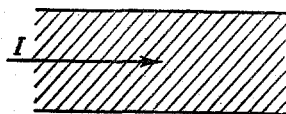


Рис. 2.

свободной поверхности кристаллического проводника, если эта поверхность составляет острый угол с направлением главных осей кристалла (рис. 2).

Больше того, в кристаллах можно наблюдать объемное выделение тепла в однородных изотермических частях проводников, не связанное с наличием каких-либо поверхностей раздела. Выделение этого тепла обусловлено собственно анизотропным членом —  $e\Pi_{ik}\frac{\partial}{\partial x_i}j_k$  в уравнении (12.14) и поэтому имеет место там, где происходит изгиб линий тока (колесо А, рис. 1).

Кроме того, может иметь место поперечная термоэдс, т. е. возникновение термоэдс в направлении, перпендикулярном направлению градиента температуры, поскольку теперь термоэлектрический коэффициент имеет тензорный характер.

### § 13. Термомагнитные и гальваномагнитные явления

Изложенная выше теория легко обобщается на случай наличия магнитного поля. Сравнительно простые явления теплопроводности и электропроводности в однородных средах осложняются в присутствии магнитного поля — появляются добавочные, так называемые термомагнитные и гальваномагнитные эффекты. Первые обусловлены воздействием магнитного поля на ток теплопроводности, вторые — воздействием магнитного поля на электрический ток.

Влияние однородного магнитного поля на среду может трактоваться как появление своеобразной анизотропии в этой среде, аналогичной анизотропии вращения системы вокруг неподвижной оси. Я. И. Френкель<sup>17</sup> предложил такую анизотропию называть гиротропией. Всякий тензор  $L_{ij}$ , характеризующий свойство какой-либо системы, может быть разложен на симметричную и антисимметричную части

$$L_{ij} = L_{(ij)} + L_{[ij]}, \quad (13.1)$$

где

$$L_{(ij)} = L_{(ji)}, \quad L_{[ij]} = -L_{[ji]}. \quad (13.2)$$

Гиротропные среды характеризуются тем, что симметричная часть тензора  $L_{ij}$  пропорциональна единичному тензору, т. е.

$$L_{(ij)} = L\delta_{ij}, \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 0 & i \neq j, \\ 1 & i = j. \end{cases} \quad (13.3)$$

Таким образом, термомагнитные и гальваномагнитные явления по существу сводятся к явлениям тепло- и электропроводности в гиротропной среде. С этой точки зрения они и будут рассмотрены ниже.

Для построения теории гальваномагнитных и термомагнитных явлений мы будем исходить из обобщенных законов электропроводности и теплопроводности, записанных в тензорной форме (12.1),

причём для упрощения дальнейших вычислений удобно представить их в следующем виде \*):

$$\left. \begin{aligned} E_i &= \rho_{ik} e j_k + \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \\ q_i &= \Pi_{ik} e j_k - \chi_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \end{aligned} \right\} \quad (13.4)$$

где

$$i, k = 1, 2.$$

Учитывая гиротропию среды [см. формулы (13.2), (13.3)] и принимая направление магнитного поля за ось  $z$ , систему (13.4) можно переписать в следующем виде:

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \rho e j_x + \rho_{[xy]} e j_y + \alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ E_y &= -\rho_{[xy]} e j_x + \rho e j_y - \alpha_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial x} + \alpha \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_x &= \Pi e j_x + \Pi_{[xy]} e j_y - \chi \frac{\partial T}{\partial x} - \chi_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_y &= -\Pi_{[xy]} e j_x + \Pi e j_y + \chi_{[xy]} \frac{\partial T}{\partial x} - \chi \frac{\partial T}{\partial y}. \end{aligned} \right\} \quad (13.5)$$

Гальваномагнитные и термомагнитные явления делятся на «поперечные» (электрический или тепловой эффекты возникают в направлении, перпендикулярном к направлению первичных электрического или теплового токов) и на «продольные» (эффекты параллельны первичным токам), причём в зависимости от условий опыта (исследуемый образец помещён в термостате, либо адиабатически изолирован от внешней среды) отличаются между собой «изотермические» и «адиабатические» эффекты.

Приведём краткий перечень указанных явлений.

## 1. Гальваномагнитные явления

### А. Поперечные эффекты

1. Эффект Холла. В обтекаемом электрическим током проводнике появляется в присутствии магнитного поля перпендикулярная к электрическому току  $e j_x$  напряжённость электрического поля  $E_y$ ,

\*) Мы сознательно опускаем для удобства дальнейших выкладок члены, зависящие от  $\partial \mu_0 / \partial x$  и  $\partial \mu_0 / \partial y$  и входящие, вообще говоря, в систему (12.1). Дело в том, что это никак не влияет на конечный результат, соответствующий экспериментальной ситуации, так же как член  $\nabla \mu_0$ , входящий в определение термоэлектрического поля  $E$  [см. (6.8)], выпадает из определения дифференциальной термоэдс  $\alpha$  (6.10) через интегральную  $A$  (6.9).

пропорциональная плотности электрического тока и напряжённости магнитного поля в точке. Коэффициент пропорциональности — постоянная Холла — определяется условием

$$R^{\perp} = \frac{E_y}{ej_x H_z}. \quad (13.6)$$

Под воздействием этой холловской напряжённости электрического поля  $E_y$  возникает электрический ток  $ej_y$ , который при ограничении размеров образца приводит к появлению на боковых его

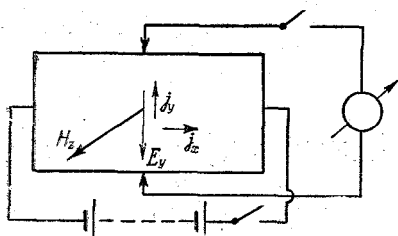


Рис. 3.

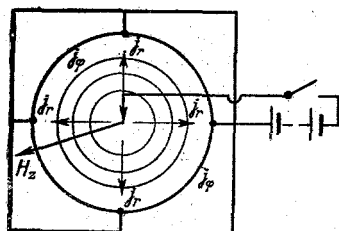


Рис. 4.

поверхностям некоторой эдс — эдс Холла, — уравнивающей ток в направлении оси  $y$  (рис. 3). Можно, однако, создать такие условия, при которых ток Холла будет замкнутым и тогда эдс Холла не возникает (эффект Корбино, рис. 4).

В зависимости от теплового режима исследуемых образцов можно измерять как изотермический ( $R_{из}^{\perp}$ ), так и адиабатический ( $R_{ад}^{\perp}$ ) коэффициенты Холла. Обычно  $R_{ад}^{\perp}$  наиболее легко поддается измерению.

2. Эффект Эттинггаузена. Поперечный электрический ток в магнитном поле создаёт также и поперечный градиент температуры (эффект Эттинггаузена). Этот эффект адиабатический и характеризуется коэффициентом

$$R^{\perp} = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{ej_x H_z}. \quad (13.7)$$

## Б. Продольные эффекты

1. Изотермическое и адиабатическое изменение электросопротивления в магнитном поле. В направлении первичного электрического тока магнитное поле вызывает появление добавочной напряжённости электрического поля, проявляющейся как изменение электросопротивления. Она характеризуется коэффициентом

$$R^{\parallel} = \frac{E_x}{ej_x}. \quad (13.8)$$

2. Изотермический и адиабатический эффекты Нернста являются продольными аналогами эффекта Эттинггаузена. Они описываются коэффициентами

$$P \parallel = -\frac{\frac{\partial T}{\partial x}}{e j_x}. \quad (13.9)$$

## II. Термомангнитные явления

### А. Поперечные эффекты

1. Изотермический и адиабатический эффекты Эттинггаузена-Нернста аналогичны эффекту Холла, с той лишь разницей, что первичным током является не электрический, а тепловой ток. Соответствующий коэффициент

$$Q \perp = \frac{E_y}{\frac{\partial T}{\partial x} H_z}. \quad (13.10)$$

2. Адиабатический эффект Риги-Ледюка аналогичен эффекту Эттинггаузена

$$S \perp = \frac{\frac{\partial T}{\partial y}}{\frac{\partial T}{\partial x} H_z}. \quad (13.11)$$

### Б. Продольные эффекты

1. Изотермический и адиабатический эффекты изменения теплопроводности в магнитном поле:

$$x \parallel = -\frac{q_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}. \quad (13.12)$$

2. Продольный эффект Эттинггаузена-Нернста:

$$Q \parallel = \frac{E_x}{\frac{\partial T}{\partial x}}. \quad (13.13)$$

Приступим к вычислению этих коэффициентов на основании уравнений (13.5):

1. Эффект Холла. Исходим из определения постоянной Холла (13.6) с учётом условий изотермичности или адиабатичности, которые для данного случая запишутся таким образом:

$$j_y = \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (13.14)$$

(условие изотермичности),

$$j_y = \frac{\partial T}{\partial x} = q_y = 0 \quad (13.15)$$

(условие адиабатичности).

Тогда из второго уравнения (13.5) непосредственно получается, что

$$R_{\text{из}}^{\perp} = -\frac{1}{H_z} \rho_{[xy]}, \quad (13.16)$$

а из второго и четвёртого уравнений

$$R_{\text{ад}}^{\perp} = -\frac{1}{H_z} \left\{ \rho_{[xy]} + \frac{\alpha}{\kappa} \Pi_{[xy]} \right\}, \quad (13.17)$$

где нижние значки у коэффициента Холла указывают на изотермичность либо адиабатичность эффекта. Из (13.16) и (13.17) видно, что адиабатический эффект Холла учитывает возникновение поперечного градиента температуры [эффект Эттинггаузена — сравни с формулой (13.18)], который порождает добавочную эдс, накладывающуюся на изотермическую эдс Холла.

2. Эффект Эттинггаузена. Воспользуясь определением (13.7) и условием адиабатичности (13.15), легко получить из четвёртого уравнения (13.5):

$$P_{\perp} = -\frac{1}{H_z} \frac{\Pi_{[xy]}}{\kappa}. \quad (13.18)$$

3. Изменение сопротивления в магнитном поле. Из первого уравнения (13.5) в изотермическом случае —

$$R_{\text{из}}^{\parallel} = \rho, \quad (13.19)$$

из первого и второго в адиабатическом случае —

$$R_{\text{ад}}^{\parallel} = \rho - \frac{\alpha_{[xy]}}{\kappa} \Pi_{[xy]}. \quad (13.20)$$

Аналогичным образом находятся все остальные гальваномагнитные и термомагнитные константы:

$$P_{\text{из}}^{\parallel} = \frac{1}{\kappa} \Pi, \quad (13.21)$$

$$P_{\text{ад}}^{\parallel} = \frac{\kappa \Pi + \alpha_{[xy]} \Pi_{[xy]}}{\kappa^2 + \alpha_{[xy]}^2}, \quad (13.22)$$

$$Q_{\text{из}}^{\perp} = -\frac{1}{H_z} \alpha_{[xy]}, \quad (13.23)$$

$$Q_{\text{ад}}^{\perp} = -\frac{1}{H_z} \left\{ \alpha_{[xy]} - \frac{\alpha}{\kappa} \kappa_{[xy]} \right\}, \quad (13.24)$$



$$S^{\perp} = \frac{1}{H_z} \frac{\chi_{[xy]}}{\chi}, \quad (13.25)$$

$$Q_{\text{нз}}^{\parallel} = \alpha, \quad (13.26)$$

$$Q_{\text{ад}}^{\parallel} = \alpha + \frac{\alpha_{[xy]}}{\chi} \chi_{[xy]}, \quad (13.27)$$

$$\chi_{\text{нз}}^{\parallel} = \chi, \quad (13.28)$$

$$\chi_{\text{ад}}^{\parallel} = \chi + \frac{\chi_{[xy]}^2}{\chi}. \quad (13.29)$$

Из формул (13.16) — (13.29) легко получить некоторые соотношения между гальваномагнитными и термомагнитными эффектами, не связанные с принципом симметрии кинетических коэффициентов и являющиеся следствием только гиротропии среды.

А именно:

$$R_{\text{ад}}^{\perp} - R_{\text{нз}}^{\perp} = Q_{\text{нз}}^{\parallel} P^{\perp}, \quad (13.30)$$

$$R_{\text{ад}}^{\parallel} - R_{\text{нз}}^{\parallel} = -H_z^2 Q_{\text{нз}}^{\perp} P^{\perp}, \quad (13.31)$$

$$Q_{\text{ад}}^{\perp} - Q_{\text{нз}}^{\perp} = Q_{\text{нз}}^{\parallel} S^{\perp}, \quad (13.32)$$

$$Q_{\text{ад}}^{\parallel} - Q_{\text{нз}}^{\parallel} = -H_z^2 Q_{\text{нз}}^{\perp} S^{\perp}, \quad (13.33)$$

$$\chi_{\text{ад}}^{\parallel} - \chi_{\text{нз}}^{\parallel} = H_z^2 \chi_{\text{нз}}^{\parallel} (S^{\perp})^2. \quad (13.34)$$

Для вывода добавочных соотношений между рассматриваемыми явлениями необходимо привлечь принцип симметрии кинетических коэффициентов

$$\gamma_{ij}^{xy}(\mathbf{H}) = \gamma_{ji}^{yx}(-\mathbf{H}), \quad i, j = 1, 2. \quad (13.35)$$

Нетрудно убедиться в том, что вследствие гиротропии среды из (13.35) следует, что симметричные части коэффициентов  $\gamma_{ij}$  являются чётными функциями магнитного поля, тогда как антисимметричные части — нечётными функциями, т. е.

$$\gamma_{ij}^{(xy)}(\mathbf{H}) = \gamma_{ij}^{(xy)}(-\mathbf{H}), \quad \gamma_{ij}^{[xy]}(\mathbf{H}) = -\gamma_{ij}^{[xy]}(-\mathbf{H}). \quad (13.36)$$

Воспользуясь этим, легко показать, что тем же свойством обладают и коэффициенты  $\sigma_{ik}$ ,  $\chi_{ik}$ ,  $\alpha_{ik}$ ,  $\Pi_{ik}$ , а именно

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\mathbf{H}) &= \sigma(-\mathbf{H}), & \sigma_{[xy]}(\mathbf{H}) &= -\sigma_{[xy]}(-\mathbf{H}), \\ \chi(\mathbf{H}) &= \chi(-\mathbf{H}), & \chi_{[xy]}(\mathbf{H}) &= -\chi_{[xy]}(-\mathbf{H}), \\ \alpha(\mathbf{H}) &= \alpha(-\mathbf{H}), & \alpha_{[xy]}(\mathbf{H}) &= -\alpha_{[xy]}(-\mathbf{H}), \\ \Pi(\mathbf{H}) &= \Pi(-\mathbf{H}), & \Pi_{[xy]}(\mathbf{H}) &= -\Pi_{[xy]}(-\mathbf{H}). \end{aligned} \right\} \quad (13.37)$$

Из (13.37) и (12.8) следует, кроме того, что второе термоэлектрическое соотношение при наличии магнитного поля

имеет вид

$$\left. \begin{aligned} \Pi &= T\alpha, \\ \Pi_{[yx]} &= -T\alpha_{[yx]}. \end{aligned} \right\} \quad (13.38)$$

Таким образом термоэлектрические явления в магнитном поле, по крайней мере продольные эффекты, не должны принципиальным образом отличаться от случая термоэлектрических явлений в обычных анизотропных средах.

С помощью (13.38) можно вывести ещё три соотношения:

$$\chi_{\parallel}^{\parallel} P_{\parallel}^{\parallel} = TQ_{\parallel}^{\parallel}, \quad (13.39)$$

$$\chi_{\parallel}^{\parallel} P_{\perp}^{\perp} = TQ_{\parallel}^{\perp}, \quad (13.40)$$

$$\chi_{\perp}^{\parallel} P_{\perp}^{\parallel} = TQ_{\perp}^{\parallel}. \quad (13.41)$$

Эти равенства носят обычно название соотношений Бриджмэна и были им выведены на основании предположения о том, что термоэлектрические явления в магнитном поле попрежнему остаются обратимыми, в термодинамическом смысле слова, явлениями.

#### § 14. Кпд термоэлементов

Эффективность использования того или иного термоэлектрического устройства в качестве генератора электрического тока в конечном итоге зависит от КПД термоэлектрического процесса. Этот последний вопрос будет рассмотрен в настоящем параграфе на основе термодинамической теории необратимых процессов.

Рассмотрим термоэлемент, адиабатически изолированный от внешней среды за исключением концов 1 и 2, обменивающихся теплом с термостатами при температурах  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 5). Здесь  $R_e$  — сопротивление внешней нагрузки,  $R_i$  — сопротивление термоэлемента при заданном распределении температур в его частях,  $\rho_a$  и  $\rho_b$  — удельные сопротивления материалов  $a$  и  $b$ , соответственно,  $\chi_a$  и  $\chi_b$  — их удельные теплопроводности.

Баланс энергии в таком термоэлементе при наличии стационарности может быть записан в виде [см. (5.1)]:

$$Q_1 - Q_2 = I^2 R_e, \quad (14.1)$$

где  $Q_1$  — тепло, взятое от нагревателя за единицу времени;  $Q_2$  — тепло, отданное холодильнику за единицу времени;  $I^2 R_e$  — мощность полного термоэлектрического тока во внешней цепи.

Второй принцип термодинамики в рассматриваемом нами стационарном случае утверждает, что

$$\int \frac{\partial s}{\partial t} d\tau = 0,$$

где интегрирование идёт по всему объёму термоэлемента. Пользуясь равенствами (10.2), (6.11), (6.12) и (9.5), легко получить

$$-\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \int k \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dl} \right)^2 dl + I^2 \int \frac{1}{T} \frac{\rho}{s'} dl, \quad (14.2)$$

где  $k$  — теплопроводность единицы длины проводника,  $s'$  — величина поперечного сечения. Интегралы берутся вдоль контура термоэлемента.

КПД термоэлемента, как и, впрочем, КПД любой тепловой машины, определяется отношением произведённой ею полезной работы к количеству тепла, взятого от нагревателя

$$\eta' = \frac{I^2 R_e}{Q_1} = \frac{A^2}{4 R_0 Q_1}, \quad (14.3)$$

где  $R_0 = R_e = R_i$ ,  $A$  — термоэдс.

Сопоставляя (14.3) и (14.2), видно, что уменьшение КПД термоэлектрического процесса связано с наличием необратимых явлений теплопроводности и электропроводности (члены  $\int k \left( \frac{1}{T} \frac{dT}{dl} \right)^2 dl$  и  $I^2 \int \frac{1}{T} \frac{\rho}{s'} dl$ ), так как если бы их не было, то  $\eta'$  равнялась бы в точности  $\eta$  Карно.

Комбинируя (14.2) и (14.1), получаем

$$Q_1 = \frac{T_1 T_2}{\Delta T} \left\{ \frac{1}{T_1} \left[ \left( k \frac{dT}{dl} \right)_a + \left( k \frac{dT}{dl} \right)_\sigma \right]_{T=T_1} - \frac{1}{T_2} \left[ \left( k \frac{dT}{dl} \right)_a + \left( k \frac{dT}{dl} \right)_\sigma \right]_{T=T_2} + \frac{I^2 R_0}{T_2} \right\}, \quad (14.4)$$

где  $\Delta T = T_1 - T_2$  — перепад температур в термоэлементе.

Для нахождения значений градиента температуры на концах термоэлемента воспользуемся законом сохранения энергии

$$k \frac{d^2 T}{dl^2} + I^2 \frac{\rho}{s'} = 0. \quad (14.5)$$

(Мы пренебрегли слабой зависимостью  $\rho$  от температуры, а также эффектом Томсона.)

Предполагая  $\rho$  не зависящей от температуры константой (такое приближение иногда оказывается достаточным), легко получить

$$k \frac{dT}{dl} = -k \frac{\Delta T}{L} - I^2 R l + \frac{1}{2} I^2 R L, \quad (14.6)$$

где координата  $l$  отсчитывается от концов  $l$  проводников,

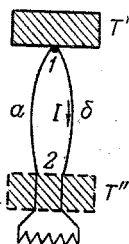


Рис. 5.

$R = \rho \frac{L}{S}$ ,  $L$  — длина проводников. Коэффициент полезного действия

$$\eta' = \left\{ \frac{4 R_0 (\kappa_a \Phi_a + \kappa_b \Phi_b)}{A^2} \Delta T + \frac{3 T_1 + T_2}{\Delta T} \right\}^{-1}, \quad (14.7)$$

где  $\Phi = \frac{S'}{L}$  — фактор формы.

Оптимальные геометрические размеры проводников соответствуют значениям  $\Phi_a$  и  $\Phi_b$ , которые минимизируют произведение

$$R_0 (\kappa_a \Phi_a + \kappa_b \Phi_b) = \left( \frac{\rho_a}{\Phi_a} + \frac{\rho_b}{\Phi_b} \right) (\kappa_a \Phi_a + \kappa_b \Phi_b)$$

при заданных значениях  $\rho_a$ ,  $\rho_b$ ,  $\kappa_a$ ,  $\kappa_b$ . По обычным правилам находим:

$$\left( \frac{\Phi_a}{\Phi_b} \right)_{\text{опт}} = \left( \frac{\kappa_a \rho_b}{\kappa_b \rho_a} \right)^{1/3}.$$

Следовательно, наивыгоднейшим оказывается случай, когда факторы форм проводников  $a$  и  $b$  выбраны таким образом, чтобы теплопроводящая способность последних, а также их электросопротивление были бы одинаковыми.

Кпд термоэлемента с подобранными оптимальными значениями геометрических параметров

$$\eta' = \Delta T \left\{ \frac{4 [(\kappa_a \rho_a)^{1/3} + (\kappa_b \rho_b)^{1/3}]^2}{(\bar{\alpha})^2} + \frac{1}{2} (3 T_1 + T_2) \right\}^{-1}, \quad (14.8)$$

где  $\bar{\alpha}$  — средняя дифференциальная термоэдс в интервале температур  $\Delta T$ :

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{\Delta T} \int_{T_1}^{T_2} \alpha(T) dT. \quad (14.9)$$

Формула (14.8) позволяет вычислить кпд термоэлемента, если известны коэффициенты теплопроводности, электропроводности, термоэдс и температуры спаев, для случая слабой зависимости  $\kappa$  и  $\rho$  от температуры. В более общем случае можно формально сохранить такой вид зависимости  $\eta'$  от указанных величин, но  $\kappa_a$ ,  $\rho_a$  и т. д. уже будут иметь смысл некоторых средних эффективных величин, зависящих, вообще говоря, не только от температуры, но и от градиента температуры.

Для большинства металлов и сплавов произведение  $\kappa \rho \sim T$ , причём коэффициент пропорциональности, как известно, равен  $2,45 \cdot 10^{-8} \frac{\text{вт} \cdot \text{ом}}{\text{град}^2}$ . Отнеся значения  $\kappa_a \rho_a$  и  $\kappa_b \rho_b$  в (15.12) к средней температуре термоэлемента

$$T_c = \frac{1}{2} (T_1 + T_2),$$

имеем

$$\eta' = \Delta T \left\{ \frac{19,6 \cdot 10^{-8}}{(\bar{\alpha})^2} 2T_c + \frac{1}{2} (3T_1 + T_2) \right\}^{-1}.$$

Так как максимальная средняя дифференциальная термоэдс металлов и металлических сплавов  $\sim 100 \frac{\text{мкВ}}{\text{град}}$ , то мы получаем

$$\eta'_{\text{металлов}} \leq \Delta T (20,1 T_1 + 21,1 T_2)^{-1}. \quad (14.10)$$

Если принять  $T_2 \cong 300^\circ \text{К}$  (комнатная температура), то из формулы (14.10) видно, что даже при перепаде температуры в  $500^\circ \text{С}$  мы с помощью лучших металлических термоэлементов не сможем добиться кпд, превышающего  $\sim 2\%$ . Обычно он порядка десятых долей процента.

Полупроводники отличаются от металлов значительно большим электросопротивлением (это уменьшает кпд), но также и несравненно большей термоэдс. Последний факт и обуславливает преимущество полупроводниковых материалов над металлическими для построения термоэлементов (так как  $\bar{\alpha}$  входит в формулу (14.8) в квадрате). Хотя, как было отмечено выше, формула (14.8) непосредственно к этому случаю неприменима (в полупроводниках  $\rho \sim e^{\Delta E/2 kT}$ ), однако для оценки  $\eta'$  полупроводниковых термоэлементов можно поступить следующим образом. Можно вычислить его верхнюю и нижнюю границы, подставляя в формулу (14.8)  $\rho$ , соответствующее «горячему» (наиболее электропроводящему) концу, и затем  $\rho$ , соответствующее «холодному» (наименее проводящему) концу при одной и той же  $\bar{\alpha}$ , вычисленной по формуле (14.9). Таким путём можно получить для термоэлемента, состоящего из  $\text{PbS}$  и  $\text{ZnSb}$ , при  $\Delta T = 400^\circ \text{С}$   $\eta' \cong 10\%$ . На опыте  $\eta'$  оказался в этих условиях  $\sim 7\%$ <sup>18</sup>.

Таким образом проблема увеличения кпд термоэлементов может успешно разрешаться на основе применения всё более совершенных полупроводниковых материалов. Правда, увеличение термоэдс полупроводников сопряжено всегда с увеличением их сопротивления. Однако эти трудности можно частично обойти, применяя интерметаллические полупроводники типа  $\text{ZnSb}$ . При отсутствии нарушений в стехиометрическом составе такие соединения, обладая большой термоэдс, оказываются по своим электропроводящим свойствам в одном ряду с изоляторами. Однако малейшие нарушения стехиометрического состава (примеси) могут уменьшить  $\rho$  на много порядков, одновременно оставляя значение термоэдс ещё достаточно большим.

(Окончание в следующем выпуске.)

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, Гостехиздат, М. — Л., 1951.
  2. Н. Боголюбов, Украинский математический журнал, 2, № 2 (1950).
  3. С. Тябликов, ЖЭТФ, 21, 377 (1951).
  4. W. Thomson, Mathem. a. phys. papers, 1, Cambr. Univ. Press (1884).
  5. L. Boltzmann, Wissenschaftliche Abhandlungen, 3, Leipzig, 1909.
  6. I. Prigogine, Étude thermodynamique des phénomènes irréversibles, Liège, 1947.
  7. R. Tolman a. P. Fine, Rev. Mod. Phys., 20, 51 (1948).
  8. I. Verschaffelt, J. phys. et rad., 12, 93 (1951).
  9. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Механика сплошных сред, Гостехиздат, М. — Л., 1944.
  10. Л. Гуревич, Основы физической кинетики, ГИТТЛ, М. — Л., 1940.
  11. Н. А. Умов, Избранные сочинения, Гостехиздат, М. — Л., 1950.
  12. L. Onsager, Phys. Rev., 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
  13. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, изд. III, Гостехиздат, М. — Л., 1951.
  14. H. Casimir, Rev. Mod. Phys., 17, 343 (1945).
  15. P. Ehrenfest a. A. Rutgers, Proc. Kon. Acad. Amst., 32, 698 (1929).
  16. H. Callen, Phys. Rev., 73, 1349 (1948).
  17. Я. И. Френкель, Электродинамика, т. II, ОНТИ, М. — Л., 1935.
  18. M. Telkes, Journ. Appl. Phys., 18, 1116 (1947).
-