

# О термоэлектричестве, анизотропных термоэлементах и ... английской королеве

А. СНАРСКИЙ, А. ПАЛЬТИ

С САМОГО начала термоэлектричеству не везло. В своих знаменитых опытах по «животному электричеству», лежащих в основе науки об электрических явлениях, А. Вольта (1745—1827) его просто не заметил. Никаких амперметров в то время, конечно, не было, и для индикации тока в своих опытах он использовал препарированную лягушку. В одном из опытов лапки лягушки помещали в один сосуд, а позвоночник — в другой. При соединении сосудов металлическим стержнем, один из которых предварительно нагревали в кипятке, другими словами, при замыкании электрической цепи, мышцы лягушки начинали сокращаться. В опытах с использованием гальванических элементов сокращение наблюдали и без нагрева стержня. Вот почему Вольта и не обратил внимания на возникновение тока в цепи при нагреве мест контакта проводников до разных температур.

В другой раз термоэлектричеству не повезло, когда в 1821 году Т. Зеебек (1770—1831) на заседании Берлинской академии наук объявил об открытии нового эффекта — термомагнетизма. Решающий опыт был очень простым. Внутри контура, состоящего из висмутового стержня и соединяющей его концы медной проволоки, помещали магнитную стрелку (рис. 1). При нагреве одного из контактов стрелка отклонялась. Это означало появление магнитного поля. Но какова причина его возникновения? Зее-

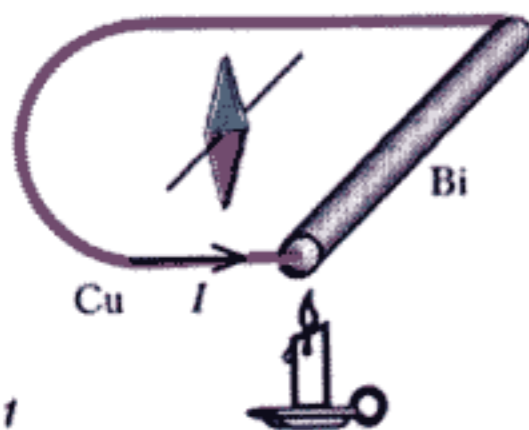


Рис. 1

бек был противником гипотезы о единой природе электрических и магнитных явлений. Он считал, что «разность температур в местах соприкосновения металлических проводников цепи является источником освобождающегося магнетизма, причиной магнитных воздействий». Поэтому возникновение земного магнетизма Зеебек связывал с «термомагнетизмом» — ведь между полюсом и экватором существует разность температур.

Правильное объяснение предложил Х. Эрстед (1777—1851), который к этому времени провел опыты по изучению действия проводника с током на магнитную стрелку. Он связал природу эффекта с электричеством. Именно электрический ток порождал магнитное поле. Между тем, эффект носит имя Зеебека. Такова уж история науки — на первом месте открытие, а уж потом объяснение. Исходя из правильного объяснения, Эрстед предложил более точное название явления — «термоэлектричество».

Дальнейшие исследования показали, что термоэлектродвижущая сила (термоэдс)  $\mathcal{E}$  зависит от перепада температур  $\Delta T$  между местами контакта проводников из разных материалов и от термоэлектрических свойств этих проводников. Указанные свойства проводников характеризуют коэффициентом термоэдс  $\alpha$ , который численно равен термоэдс, вырабатываемой при перепаде температур в один градус. Из опытов также следовало, что термоэдс  $\mathcal{E}$  не зависит от распределения температур между контактами. Таким образом, если  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициенты термоэдс контактирующих материалов, то

$$\mathcal{E} = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T. \quad (1)$$

Заметим, что не для каждой пары различных проводников  $\alpha_1 - \alpha_2$  отлично от нуля.

Какова же физическая природа явления термоэлектричества? Рассмотрим проводящий стержень. Один из основных механизмов возникновения термоэдс состоит в том, что при нагреве какого-нибудь из его концов растет как средняя энергия, так и (в случае полупроводников) число носителей тока. Возникает диффузионный поток носителей в сторону холодного конца стержня. Но диффузия свободных носителей, т.е. их направленное движение от горячего к холодному концу стержня, — это электрический ток, так как носители заряжены. Таким образом, полный ток в стержне есть сумма обычного тока и тока, связанного с разностью температур. Как известно, обычный ток, в соответствии с дифференциальным законом Ома, связан с электрическим полем соотношением  $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ , где  $\vec{j}$  — плотность тока,  $\sigma$  — удельная проводимость,  $\vec{E}$  — напряженность поля. Аналогично и в нашем случае току  $\vec{j}_T$  принято сопоставлять так называемое термоэлектрическое поле  $\vec{E}_T$ . Тогда полное выражение для плотности тока принимает вид

$$\vec{j} = \sigma(\vec{E} + \vec{E}_T). \quad (2)$$

Подобно тому, как при наложении разности потенциалов  $\Delta\phi$  в проводнике длиной  $L$  возникает электрическое поле  $E = -\Delta\phi/L$ , новое поле  $E_T$  зависит от перепада температур на единицу длины  $\Delta T/L$  и коэффициента термоэдс однородного материала  $\alpha$ :

$$E_T = -\alpha(\Delta T/L). \quad (3)$$

Нетрудно видеть, что формулу (1) можно получить, применив выражение (3) к разомкнутой цепи, состоящей из двух разнородных проводников с коэффициентами термоэдс  $\alpha_1$  и

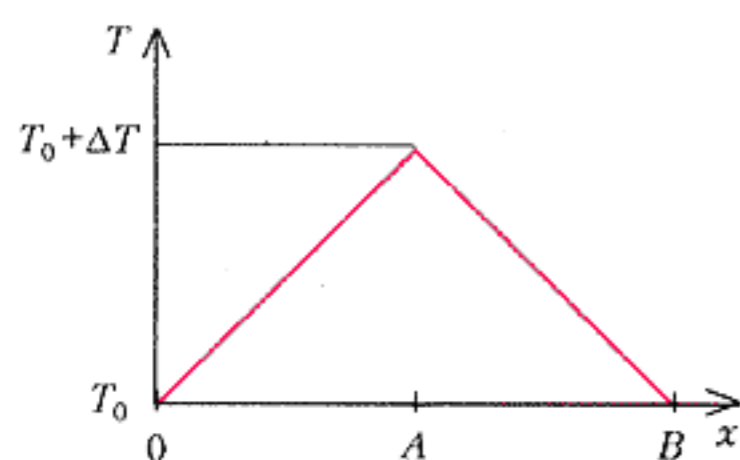


Рис. 2

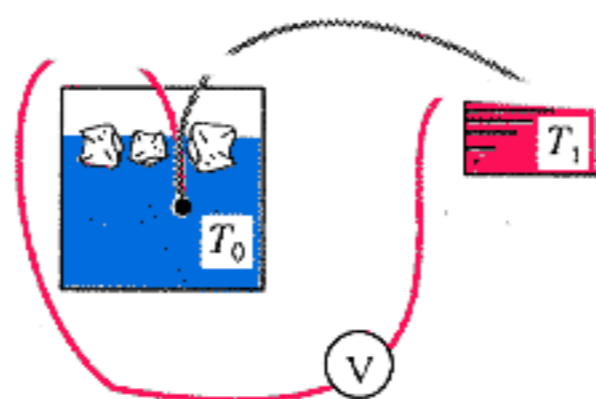


Рис. 3

$\alpha_2$ . Действительно, рассмотрим два проводника из разных материалов, контакт которых находится при температуре  $T_0 + \Delta T$ , а другие концы поддерживают при одной и той же температуре  $T_0$ . При этом разность температур между концами равна  $\Delta T$  (рис. 2). Для упрощения последующих выкладок предположим, что  $\alpha$  не зависит от температуры. (В действительности эта зависимость нелинейна, и ее обычно описывают кубическим полиномом.) Тогда работа сторонней силы, действующей на заряд  $q$ , есть  $-qE_T L$ . Как известно из школьного курса физики, электродвижущая сила  $\mathcal{E}$  равна работе сторонних сил по перемещению единичного заряда, поэтому

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= (E_{T1} - E_{T2})L = \\ &= (\alpha_1(\Delta T/L) - \alpha_2(\Delta T/L))L = \\ &= (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T. \end{aligned}$$

Тем, кто знаком с интегрированием, можно предложить вывод, пригодный для произвольного закона распределения температур вдоль проводника (при желании нетрудно учесть и зависимость  $\alpha(T)$ ):

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &= \int_0^B E_T dx = \\ &= \int_0^A \alpha_1(dT/dx)dx + \int_A^B \alpha_2(dT/dx)dx = \\ &= \alpha_1\Delta T - \alpha_2\Delta T = (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T. \end{aligned}$$

Независимость термоэдс от распределения температур в проводнике используют в простейшем приборе для измерения температур — термопаре. Состоит термопара из трех последовательно соединенных проводников, причем крайние сделаны из одного и того же материала. Один из контактов располагают на исследуемом объекте, а другой поддерживают при некоторой известной температуре, например помещают в сосуд со

льдом (рис. 3). Свободные концы термопары соединяют с вольтметром. Перед измерением термопары градуируют, т.е. определяют, какая термоэдс возникает между «холодным» и «горячим» спаями при перепаде температур в один градус. Например, для пары медь — константан (так называют специальный сплав на основе меди)  $\alpha_1 - \alpha_2 = 39$  мкВ/К при температуре  $0^\circ\text{C}$ .

Сделаем одно важное обобщение. Понятно, что температура тонкого проводника (проволочки) может существенно меняться только вдоль него. Количественной характеристикой такого распределения служит перепад температур на единицу длины. А как охарактеризовать распределение температур в массивном теле, когда температура по-разному меняется в разных направлениях? В этом случае вводят специальный вектор, который называют градиентом температур. Направление этого вектора совпадает с направлением максимального роста температуры в теле, а его составляющие указывают изменение температуры на единицу длины вдоль каждой из координатных осей.

Теперь мы можем попытаться понять, что такое анизотропный термоэлемент. Зададим себе странный, на первый взгляд, вопрос: возможно ли возникновение разности потенциалов, поперечной градиенту температур? Заметим, что до сих пор у нас разность потенциалов возникала только вдоль градиента температур. Еще в 1857 году известный английский физик У.Томсон (лорд Кельвин, 1824 — 1907) ответил на него утвердительно. Существуют среды, в которых термоэлектрическое поле может не совпадать по направлению с градиентом температур. Это так называемые термоэлектрически анизотропные среды. В таких средах коэффициент термоэдс зависит от направления. Чтобы понять, в чем тут дело, обратимся к средам с анизотропией электропроводности (свойства таких

сред были описаны в статье С.Лыкова и Д.Паршина «Симметрия, анизотропия и закон Ома» в «Кванте» №10 за 1989 г.). Оказывается, что если электропроводность в разных направлениях различна, то вектор плотности тока и поле, вообще говоря, ориентированы под углом друг к другу. Закон Ома в этом случае имеет вид

$$\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}. \quad (4)$$

Здесь  $\hat{\sigma}$  уже не скаляр, а физическая величина, учитывающая то, что электропроводность тела в разных направлениях различна. Эту величину называют тензором электропроводности. Если в теле с изотропными электрическими свойствами направления электрического поля и тока совпадают, то в общем случае это не так. Тензор электропроводности описывает анизотропию проводимости в проводнике и осуществляет поворот вектора плотности  $\vec{j}$  относительно вектора напряженности электрического поля  $\vec{E}$ . Рассмотрим для примера проводящую плоскость, у которой электропроводности в продольном и поперечном направлениях не совпадают. Тогда формулу (4) можно представить в развернутом виде:

$$\begin{aligned} j_x &= \sigma_{xx}E_x + \sigma_{xy}E_y, \\ j_y &= \sigma_{yx}E_x + \sigma_{yy}E_y. \end{aligned} \quad (5)$$

В отличие от векторов плотности тока и напряженности поля, у которых в нашем примере по две составляющие, у тензора их четыре —  $\sigma_{xx}$ ,  $\sigma_{xy}$ ,  $\sigma_{yx}$ ,  $\sigma_{yy}$ . Для того чтобы повернуть такой вектор, надо, как это видно из формул (5), специальным образом преобразовать каждую его составляющую. Обычный случай изотропной электропроводности соответствует тому, что  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma$  и  $\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$ . При всей сложности понятия тензора, есть одно упрощающее обстоятельство. Оказывается, существуют выделенные направления, их называют главными осями тензора, при выборе которых в качестве осей координат уравнения (5) становятся особенно простыми:

$$\begin{aligned} j_x &= \sigma_{\parallel} E_x + 0, \\ j_y &= 0 + \sigma_{\perp} E_y. \end{aligned} \quad (6)$$

Величины  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  называют главными значениями тензора электропроводности. Как видно из ри-

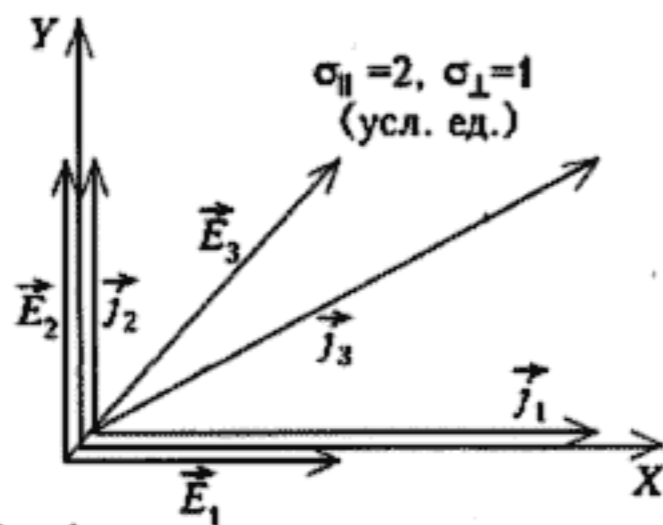


Рис.4

сунка 4, при  $\sigma_{\perp} \neq \sigma_{\parallel}$  существует составляющая тока  $j_{3\perp}$ , которая перпендикулярна вызвавшему ее полю  $\vec{E}_3$ .

Аналогичная ситуация имеет место и в термоэлектрически анизотропных средах. Здесь тензором оказывается коэффициент термоэдс, и возможна ситуация, когда термоэлектрическое поле  $\vec{E}_T$  будет иметь составляющую, поперечную градиенту температур. Возникает вопрос: можно ли на практике получить поперечное термоэлектрическое поле? Оказывается, можно. Так был создан анизотропный термоэлемент.

Что же он собой представляет? Возьмем термоэлектрически анизотропный кристалл и вырежем из него пластинку высотой  $a$  и шириной  $b$ , под углом  $\theta$  к главным осям тензора термоэдс  $\hat{\alpha}$  (рис.5). Если создать между поверхностями пластинки разность температур, то с помощью вольтметра можно измерить поперечную этому градиенту термоэдс  $\mathcal{E}_A$ . Понятно, что  $\mathcal{E}_A$  связана с анизотропией, т.е. с тем, что  $\sigma_{\parallel} \neq \sigma_{\perp}$ , и поэтому термоэдс должна быть пропорциональна разности  $\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}$ . Кроме того, термоэдс тем больше, чем больше  $\Delta T$ . Теория дает выражение

$$\mathcal{E}_A = \frac{1}{2}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})\Delta T(a/b)\sin 2\theta. \quad (7)$$

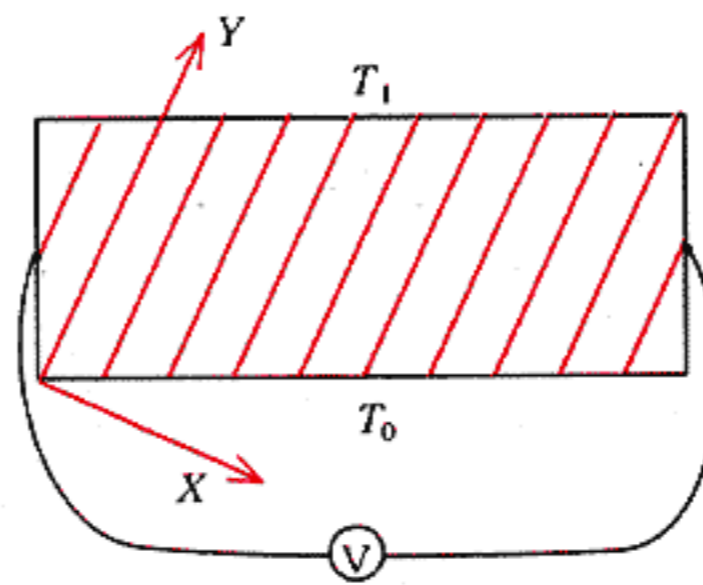


Рис.5

Нетривиальным в этой формуле является наличие множителя  $a/b$ . Вспомним, что термоэдс термопары не зависит от длины проводов (см. формулу (1)). Анизотропный термоэлемент имеет определенные преимущества по сравнению с термопарой. Вот пример. Для увеличения сигнала отдельные термопары соединяют в термобатарей последовательно, что трудоемко и сильно снижает надежность прибора. Термоэдс анизотропного термоэлемента, при фиксированной разности температур, можно повысить либо уменьшая высоту пластинки, либо увеличивая ее длину.

Для характеристики термоэлемента часто вводят понятие чувствительности, которая показывает, какой сигнал он вырабатывает при перепаде температур в один градус. Так вот, у традиционных полупроводниковых анизотропных термоэлементов чувствительность значительно выше, чем у термопар ( $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 100 - 200$  мкВ/К).

Совсем недавно были синтезированы новые материалы для анизотропных термоэлементов. Оказывается, высокотемпературная сверхпроводящая керамика при нормальных температурах имеет удивительные термоэлектрические свойства. Получают такие термоэлементы напылением пленки из керамики на специальную

подложку. Хотя разность  $\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  у таких термоэлементов относительно невелика, отношение  $a/b$  может достигать значения  $10^5$ . Таким способом получили самый чувствительный на сегодняшний день анизотропный термоэлемент. При нагреве пленки размером  $10 \times 10$  мм лазером исследователи снимали сигналы в десятки вольт (!).

Сказанное может быть и интересно, но причем здесь английская королева? Дело в том, что предсказания У.Томсона более ста лет оставались незамеченными. И лишь сравнительно недавно были переоткрыты учеными Черновицкого университета А.Г.Самойловичем и Л.Л.Коренблитом. Они не только заложили основу теории анизотропных термоэлементов (чего не было у Томсона), но и указали реальные полупроводниковые материалы с требуемыми свойствами. Более того, они получили в Англии патент на изобретение под названием «Анизотропный термоэлемент» (Патент UK №1088764 от 25.10.1964 г.).

Таким образом, они защитили идею, высказанную английским физиком, на его же родине. Как известно, в соответствии с патентным законодательством, гарантом владельцев английских патентов выступает королева Великобритании. Конечно, при желании она бы могла отказать претендентам в приоритете, сославшись на труды своего соотечественника, но такого желания у нее, по видимому, не возникло. Впрочем, не стоит упрекать в невольном присвоении приоритета ни «ловких» физиков, ни педантичных английских патентных поверенных. Просто иногда путь между замечательной идеей и обоснованным практическим применением оказывается очень долгим.