

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК В ПРОЦЕССЕ
ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЗАРЯДОВ ПРИ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДАХ И ДРУГИХ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В РАЗЛИЧНЫХ
МАТЕРИАЛАХ

Коржув М.А.

ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

Явление термоэлектричества (ТЭ) (от греч. *термо* - тепло, *электрон* - янтарь) широко распространено в природе и носит универсальный характер [1-7]. Первым на универсальный характер связи тепловых и электрических явлений указал А. Вольт (A. Volta), который полагал, что «электричество в природе обнаруживается везде, в горении, в парообразовании, в соприкосновении разнородных тел и т.д.» [3]. При этом существование перекрестных явлений «электричество – тепло» в природе является следствием законов сохранения энергии и заряда, действующих в среде, содержащей частицы с зарядами противоположных знаков [(+) и (-)]. Суть явления ТЭ состоит в пространственном разделении зарядов [(+) и (-)], происходящем под действием перепада температур ΔT , наложенного на образец. В результате с ростом $\Delta T > 0$ в образце X возникает поляризация P , электрическое напряжение U или ток I , зависящий от величины ΔT и определяемый свойствами данной термоэлектрически активной среды (ТЭАС) [1]. При этом кроме «прямых» эффектов, явление ТЭ включает в себя также и все обратные эффекты в ТЭАС (если они существуют), то есть случаи, когда электрические воздействия ведут к изменению температуры образца: $\Delta T \leftrightarrow X \leftrightarrow P (U, I)$. Согласно принципу универсальности явления ТЭ, все физические среды являются ТЭАС, то есть обладают большей, или меньшей ТЭ активностью. Величина термоэлектрической активности среды измеряется ее дифференциальной термо-э.д.с. $\alpha = U/\Delta T$ (здесь U – термоэлектрическое напряжение, ΔT – перепад температур), последняя может изменяться в широких пределах в зависимости от фазового состава образца и внешних условий (температуры, давления и т. п.) [1- 11].

Величину α ТЭАС можно оценить, приравнявая приращение электрической энергии носителя тока (Ue) к соответствующему изменению его тепловой энергии ($C\Delta T$)

$$\alpha = U/\Delta T \sim C/e. \quad (1)$$

Подставим в (1) значения удельной теплоемкости ионов $C_i \sim 3k_0$ ($T > T_D$, здесь k_0 - постоянная Больцмана, T_D – температура Дебая) или электронов $C_e \sim k_0^2 T/\eta_0$ (сильное фермиевское вырождение), либо $C_e \sim 3k_0/2$ (невырожденный случай). Получаем оценки характерных значений дифференциальной термо-э.д.с. $\alpha_i \sim 0.26$ мВ/К для «ионных» ТЭ эффектов и $\alpha_e \sim 0.13$ мВ/К и 0.01 мВ/К для «электронных» ТЭ эффектов в невырожденном и вырожденном случае соответственно. Полученные оценки хорошо согласуются с экспериментом ($\alpha_i \gg \alpha_e \sim 10^{-5} - 10^{-3}$ В/К) [7, 8]. Однако в ряде случаев величины α ТЭАС могут существенно превышать приведенные выше значения, что связано с действием эффекта «критического усиления» ТЭ при фазовых переходах, химических реакциях и других критических явлениях (см. примеры на рис.1 -4) [8 -12].

Действительно, вблизи фазовых переходов теплоемкость C носителей тока в ТЭАС может существенно возрастать, что, в свою очередь, ведет к увеличению α ТЭАС (см. соотношение (1)) (λ - аномалии теплоемкости для фазовых переходов II рода, δ - аномалии теплоемкости для фазовых переходов I рода и химических реакций) [13-15].

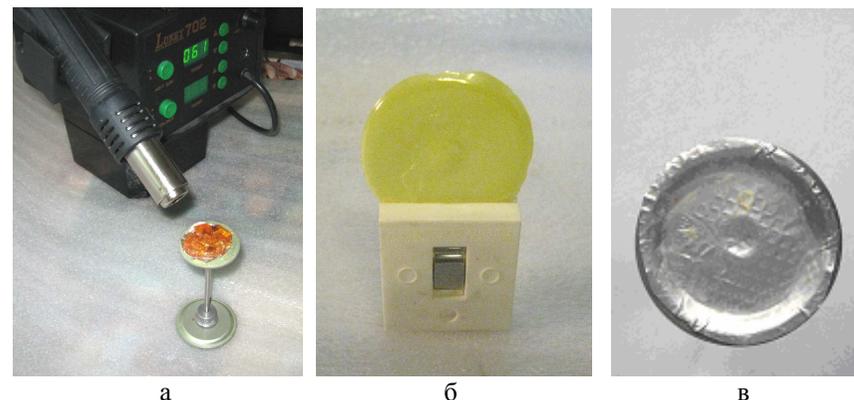


Рис.1. Опыт по исследованию термоэлектрического эффекта в сере и смолах (изотропный нагрев) ($\alpha \sim 1 - 10$ В/К). а - плавление образца в изложнице; б - заряженный после отверждения образец серы (+) в зажиме; в - заряженная изложница (-) (Al) (Термоток: изложница \rightarrow сера) [15].

Ранее было показано, что эффект «критического усиления» ТЭ достигает своего максимума в термоэлектриках – диэлектриках, а затем

уменьшается при переходе к проводящим ионным и электронным термоэлектрикам, достигая минимума в случае сильного фермиевского вырождения электронных носителей тока в образцах [14]. Согласно [9, 10, 14, 15], «большие» эффекты, связанные с «критическим» усилением ТЭ в ТЭАС, исследователи обнаруживали в первую очередь, причем многие из этих эффектов были известны еще со времен глубокой древности (примеры показаны на рис.1 и 2).

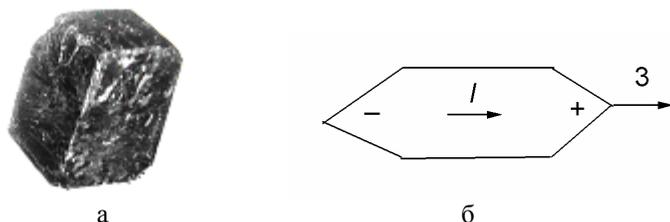


Рис.2. Опыт по исследованию пирозлектрического эффекта в черном турмалине (шерл) ($\alpha \sim 100$ В/К). а – образец (общий вид), б - направление внутреннего поляризационного термотока I в образце при изотропном нагреве (3 - направление полярной (тригональной) оси кристалла) [10].

Большие величины «критического» усиления ТЭ наблюдаются также при химических и электрохимических реакциях. На рис.3 показано воспроизведение известного опыта Вольты с лягушкой и железной проволокой.

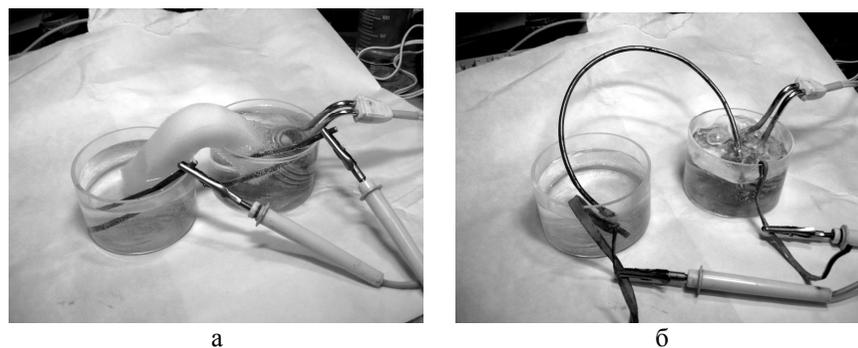
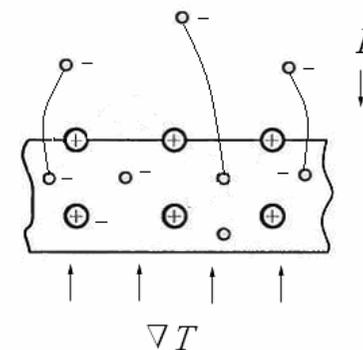


Рис.3. Воспроизведение опыта Вольты с лягушкой и железной проволокой. а – схема измерения термо - э.д.с. гальванического элемента Fe($T= 296$ К) /электродит (вода)/ Fe ($T= 373$ К) ($\alpha= 1,5$ мВ/ К); б – схема измерения термо-э.д.с. неоднородно нагретой железной проволоки относительно свинца ($\Delta T= 296- 373$ К) ($\alpha_{Fe}= 12, 9$ мкВ/ К) [9].

Было установлено, что в опыте (рис.3) одновременно действует два ТЭ эффекта – ионный в электрохимической ячейке Fe($T= 296$ К) /электродит (вода)/ Fe ($T= 373$ К) ($\alpha= 1,5$ мВ/ К) и электронный в неоднородно нагретой железной проволоке ($\alpha_{Fe}= 12, 9$ мкВ/ К). Направление термотоков I при этом соответствовало перемещению из горячей зоны ячейки в ее холодную часть: 1) ионов Fe^{2+} через фазовую границу Fe/ H_2O (электродная реакция $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$) и 2) электронных «дырок» в Fe от горячего конца проволоки к ее холодному концу. При этом полученное соотношение между термо-э.д. с электрохимической ячейки ($\alpha= 1,5$ мВ/ К) и железа ($\alpha_{Fe}= 12, 9$ мкВ/ К) различалось на два порядка [9].

Существует также ряд ТЭ эффектов, когда пространственное разделение зарядов происходит за счет термоэмиссии какого-либо сорта заряженных частиц в окружающую среду. На рис. 4 показан случай термоэмиссии электронов из металла (эффект Эдисона, 1881). В ионных кристаллах наблюдался тот же эффект для ионов (эффект Шмидта, 1926) [6]. При этом соединения с подвижными катионами испускали в окружающую среду при высокой температуре лишь катионы, а соединения с подвижными анионами – лишь анионы (стр.145, [6]). Специфика электронных ТЭ эффектов, наблюдаемых в металлах, полуметаллах и полупроводниках подробно описана в [4- 6].

Рис.4. Схема термоэмиссионных эффектов Эдисона и Шмидта, наблюдающихся в твердых телах и жидкостях при их нагреве на несколько сотен градусов (α до ~ 100 мВ/ К). Направления тепловых потоков и термотоков I показано стрелками [6].



Таким образом, приведенные в настоящей работе примеры ТЭ эффектов в различных ТЭАС (рис.1- 4), подтверждают принцип универсальности ТЭ как природного явления. При этом, несмотря на различие характеристик ТЭАС, все ТЭ эффекты в них определяются единым механизмом - пространственным разделением зарядов при изменении температуры. В результате различные ТЭАС могут быть охарактеризованы единым параметром термо-э.д.с. $\alpha = U/\Delta T$, величина

которой может существенно изменяться при переходе от одной ТЭАС к другой. Кроме того, в различных ТЭАС может также существенно различаться величина и природа термоотоков I . Так в электронных и ионных проводниках при $\Delta T = \text{const}$ термоотоки I постоянны во времени [9-11]. Однако, для термоэлектриков – диэлектриков (пироэлектрики, сегнетоэлектрики, термоэлектреты) характерны затухающие термоотоки – типа токов смещения, ориентации диполей, «дефектообразования» (как в сере) и т.п. [8]. Таким образом, проводящие электронные и ионные термоэлектрики могут работать в ТЭ приборах в непрерывном режиме, в то время как термоэлектрики – диэлектрики работают в дискретном режиме и требуют периодической зарядки.

В результате описанных выше различий, в настоящее время ионные ТЭАС используются на практике преимущественно как термочувствительные элементы (сенсоры), а электронные ТЭАС – для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Сравнивая термоэлектрическую добротность $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, (здесь σ и κ – удельные электропроводность и теплопроводность материала, T – абсолютная температура) электронных и ионных термоэлектриков – проводников, получаем $0 \sim ZT_i \ll ZT_e \sim 1$, то есть ионные проводники мало пригодны для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию. Это связано с низкой подвижностью ионов в ТЭАС ($\mu_e \gg \mu_i$ и $\sigma_e \gg \sigma_i$). С другой стороны, в случае смешанной электронно-ионной проводимости отклик ТЭАС на термические воздействия определяется ее электронной подсистемой ($\sigma_e \gg \sigma_i$). Поэтому ТЭАС со смешанной электронно – ионной проводимостью также имеют большие $ZT \sim 1$ и могут использоваться в термоэлектрических преобразователях энергии (суперионники типа Cu_2Se и $\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{Cu}, \text{Ag}\rangle$) [16]. В целом, использование ТЭАС в различных отраслях науки и техники в настоящее время быстро расширяется [17-19].

Выводы

1. Исследованы особенности термоэлектрического отклика различных термоэлектрически активных сред (ТЭАС) (диэлектриков, ионных и электронных проводников) на изменения температуры образцов.

2. Показано, что в ряде ТЭАС действует эффект «критического» усиления термо – э.д.с. α при фазовых переходах, химических реакциях и других критических явлениях, который достигает наибольшей величины в термоэлектриках – ионных проводниках и диэлектриках.

3. Отмечено, что из-за высоких значений термо – э.д.с. α термоэлектрики – диэлектрики (пироэлектрики, сегнетоэлектрики, термо –

электреты) на практике используются преимущественно как сенсоры, а электронные проводники – термоэлектрики из-за своих высоких значений Z более пригодны для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую энергию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенбергер Ф. История физики. М.-Л.: ОНТИ. 1936. Ч.2 и Ч.3 (вып.1). 488 с.
2. Льюис М. История физики. М.: Мир. 1970. 464 с.
3. Араго Ф. Биографии знаменитых астрономов, физиков, геометров. Т. II и III. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2000. 464 с.
4. Буряк А.А., Карпова Н.Б. Очерки развития термоэлектричества. Киев: НД.1988. 290 с.
5. Анатычук Л.И. К 70-летию со дня рождения. Ред.: Вихор Л.Н., Черновцы: ИТ НАНУ.2007. 728 с.
6. Леблан М. Руководство по электрохимии. М.-Л., ГНТИ, 1931, 328 с.
7. Блат Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. М., Мир, 1971, 472 с.
8. Коржуев М.А., Темяков В.В. О вкладе академика Ф. Эпинуса (1724-1801) в учение о термоэлектричестве В сб.: Термоэлектрики и их применения. Ред. М.И. Федоров, Л.Н.Лукиянова. СПб.: ПИЯФ. 2013. с.208- 213.
9. Коржуев М.А., Катин И.В. Термоэлектричество. 2009. №1. с. 11- 17.
10. Коржуев М.А., Темяков В.В. Термоэлектричество, 2014. №1.с.90- 104.
11. Korzhuev M.A. JEMS, 2010. v.39. №9. p.1381- 1385.
12. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1983.. 207 с.
13. Сиротин Ю.И., Шаскольская М.П. Основы кристаллофизики. М., Наука, 1975, 680 с.
14. Коржуев М.А., Катин И.В. Термоэлектричество, 2011. №3. с.79- 90.
15. Коржуев М.А., Катин И.В. Об открытии термоэлектретного эффекта в сере и смолах. В сб. «Диэлектрики – 2014». СПб, РГПУ им. А.И. Герцена. т. 2. 2014. с. 179- 181.
16. Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. ФТП, 1991. т.25. №12. с.2141- 2149.
17. Лобунец Ю.Н. Термоэлектричество, 2014. №3. С.86-90.
18. Хошдурдыев Х.О. Термоэлектричество, 2013. №1. с. 94 – 103.
19. Теут А.О., Куленова Н.А. Термоэлектричество, 2013. №1. с.5 – 18.