

# О РОЛИ ВАКАНСИЙ В ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ

А.Клиот  
kliot@mail.ru

Статья, по сути, продолжает начатое в работе [1] дискуссионное обсуждение роли вакансий как носителей внутренней энергии в любой среде. Утверждается, что химический потенциал, определенный в термодинамике, есть не что иное, как химический потенциал вакансий. Возникновение вакансий и их взаимодействие с внешней средой (характеризуемой рядом факторов) обуславливает ряд фазовых переходов и основанных на них явлений, наблюдаемых в рассматриваемой среде. Несмотря на кажущееся различие этих явлений, они во многом схожи благодаря одним и тем же элементам (вакансиям), в них участвующим. Это подтверждается примерами термомеханических и термоэлектрических явлений, возникающих в разных средах.

## РОЛЬ ВАКАНСИЙ В ТЕРМОДИНАМИКЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ

В 1991–1995 годах в Политехническом музее автор читал лекции о физике износа и разрушения проводников при воздействии электрического потенциала. Вопросы, возникавшие при обсуждении во время лекций механизмов такого износа и разрушения, стали предметом размышлений автора. В итоге появилась статья [1], в которой предложен новый подход к анализу процессов, происходящих в р-п-переходе. В ней процессы рассматривались фактически как термомеханическое явление – охлаждение собственно р-п-перехода и нагрев п-структуры в полупроводниковом диоде при протекании прямого тока через переход.

Гипотеза автора [1] позволяет рассматривать фононы в виде квантов-переносчиков энергии, а уровень вакансий считать статистической мерой количества фононов, возникающих в конкретном материале. Фонон обуславливает

появление единичной вакансии – субстанции, характерной для материала при определенных явлениях, вызванных фазовыми переходами в твердом теле. Для понимания физической сущности протекающих процессов необходимо помнить, что время возникновения вакансий составляет всего  $10^{-14}$  секунды.

Представление о вакансии как о структурном дефекте среды и одновременно как о статистической мере количества фононов позволяет говорить о ее двойственности. С одной стороны, вакансия имеет объем, упругость, скорость перемещения. Она взаимодействует с электрическим потенциалом, то есть ведет себя как частица. С другой стороны, она является мерой энергии, затрачиваемой на повышение (понижение) потенциальной энергии среды.

В настоящей статье автор предлагает новый взгляд на роль вакансий в термодинамике, рассматривая примеры термомеханических и термоэлектрических явлений в разных средах: в жидкости, газе и твердом теле (проводниках).

В курсе гидродинамики [2] описано поведение жидкого гелия-II при перетекании его по капилляру из одного сосуда в другой. Показано, что при этом возникает термомеханический эффект: температура в сосуде, из которого вытекает гелий-II, повышается, а в сосуде, в который он втекает, – понижается. Как замечает Ландау: “Весьма слабый термомеханический эффект должен, строго говоря, иметь место и в обычных жидкостях; аномальным у гелия-II является большая величина этого эффекта. Термомеханический эффект в обычных жидкостях представляет собой обратимое явление типа термоэлектрического эффекта Пельтье” [2]. Это пример той роли, которую играют вакансии в термомеханических явлениях, протекающих в жидкости.

Определяя условие механического равновесия гелия при постоянных энтропиях  $s_1$  и  $s_2$  в обоих сосудах, Ландау получил соотношение:

$$\mu(p_1, T_1) = \mu(p_2, T_2), \quad (1)$$

где  $\mu$  – химический потенциал,  $p_1, p_2$  – давления и  $T_1, T_2$  – температуры в обоих сосудах.

Затем Ландау делает важную для нас оговорку, что это не



термодинамический потенциал, отнесенный к одной частице (атому), как можно было ожидать, а термодинамический потенциал, отнесенный к единице массы гелия. Эти понятия отличаются лишь постоянным множителем – массой атома гелия. Выравнивание температур обусловлено избытком энергии в исходном сосуде и недостатком энергии в сосуде, в который гелий-II втекает. В формуле (1) этот факт отражен тем, что  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – внутренние энергии массы гелия при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Следовательно, условие механического равновесия (то есть минимума энергии), вызванное сверхтекучим перетеканием жидкости, имеет вид:

$$(d\varepsilon_1/dN_1)_{S1} = (d\varepsilon_2/dN_2)_{S2}, \quad (2)$$

где производная  $d\varepsilon_i/dN_i$  обусловлена наличием химического потенциала.

Возникает вопрос: что определяет химический потенциал при неравенстве температуры между рассматриваемыми сосудами?

Автор, анализируя это явление, пришел к выводу, что в месте втекания гелия в капилляр происходит сепарация вакансий как частиц большего, чем частицы гелия-II, объема. Гелий-II, который еще и обладает сверхтекучестью, свободно протекает по капилляру. В начальный момент число вакансий в гелии-II соответствует формуле Больцмана (3). В процессе вытекания гелия из сосуда число вакансий становится избыточным по отношению к исходному объему гелия-II. Следовательно, количество вакансий в соответствии с вышеуказанной формулой должно уменьшиться. При “схлопывании” избыточных вакансий выделяется энергия, равная энергии активации, которая и обеспечивает повышение температуры в исходном сосуде.

Согласно формуле (3), в объеме перетекшего из первого сосуда гелия-II должно быть строго определенное количество вакансий. Возникновение новых вакансий требует затрат энергии, соответствующих энергии активации вакансий. Именно эти затраты энергии в гелии-II и вызывают понижение температуры во втором сосуде. После достижения механического равновесия происходит выравнивание температур.

Это значит, что та энергия, которая не была доставлена вакансиями при перетекании гелия по капилляру, определила “степень молекулярного беспорядка” [3], характеризуемого определенным уровнем энтропии. Следовательно, вакансии – и есть та частица, которая является **хранителем и переносчиком** энергии в гелии-II и определяет степень молекулярного беспорядка в нем до момента достижения температурного равновесия. Учитывая двойственность вакансии, можно предположить, что  $d\varepsilon_i/dN_i$  есть проявление химического потенциала вакансий!

В газовых средах также возможны термомеханические явления [4]. Например, если при соединении двух трубок

разного диаметра в местах их соединения возникает температурный дисбаланс, то при слаборазреженной среде газа в трубках возникает перенос газа из области с более высокой температурой в область с более низкой температурой. При этом вектор скорости будет направлен от трубки с большим диаметром к трубке с меньшим диаметром.

При рассмотрении процесса переноса газа возникает вопрос: что же определяет **вектор скорости частиц газа**? Видимо, сила, действующая на частицы газа со стороны узкой трубы, больше, и под ее воздействием частицы газа переносятся от более теплой части к более холодной. Что же является источником этой силы?

Появление местного градиента температуры в газе обуславливает возникновение в зоне локального максимума такого количества вакансий, которое соответствует формуле Больцмана:

$$N_v = N_a \exp(-E_a/kT), \quad (3)$$

где  $N_a$  – число Авогадро,  $E_a$  – энергия активации вакансий,  $k$  – постоянная Больцмана и  $T$  – температура.

По мнению автора, с появлением в рассматриваемом объеме вакансий, обладающих объемом и упругостью, давление перед узкой трубкой растет быстрее, чем давление перед широкой трубкой. В процессе выравнивания давлений и возникает сила, которая вызывает перенос частиц газа из узкой трубки в широкую.

И здесь, учитывая двойственность вакансий, можно считать, что  $d\varepsilon_i/dN_i$  есть проявление химического потенциала вакансий!

### ЭФФЕКТЫ ЗЕЕБЕКА, ПЕЛЬТЬЕ И ТОМСОНА

Рассмотрим аналоги термомеханических и термоэлектрических эффектов/процессов в жидкостях, газе и твердом теле. К ним можно отнести эффекты Зеебека, Пельтье, Томсона и процесс протекания тока через р-п-переход. Представления автора о роли вакансий и предложенная им градиентная модель термомеханических напряжений, изложенные в [1, 7], позволили по-новому объяснить эти явления.

#### Эффект Зеебека

Этот эффект наблюдается, если места контактов двух разнородных проводников А и В, составляющих замкнутый контур, поддерживаются при разных температурах. Он приводит к возникновению ЭДС (термоЭДС) в таком контуре [5].

Рассмотрим процессы, происходящие при возникновении электрического тока в данном контуре. Контур состоит из двух металлических проводников 1 и 2 (рис.1) с температурами контактов  $T_1$  (А) и  $T_2$  (В), соответственно, причем  $T_1 > T_2$ . Направление тока, протекающего по замкнутому контуру при  $T_1 > T_2$ , показано на рис.1.

Повышенная температура  $T_1$  у контакта А и контактная

разность потенциалов вызывают формирование в этом месте “генератора вакансий”. Генерируемые вакансии приводят к возникновению механических напряжений (потенциалу деформации), что, в свою очередь, ведет к появлению само-согласованного (то есть возникающего внутри проводника) электромагнитного поля. Потенциал деформации воздействует на поверхность Ферми [1] и вызывает появление избыточного числа делокализованных электронов (то есть локального избытка электронов в виде “желе” вокруг ионного остова в металлах) [6]. Возникающий на поверхности Ферми (при наличии замкнутой цепи) неравновесный потенциал электронов, в свою очередь, вызывает ток в цепи.

Необходимо помнить, что в отличие от рассмотренного явления износа и разрушения проводников [7] и эффекта Томсона, площадь контакта А на несколько порядков больше. На столько же больше вероятность возникновения вакансий при существенно меньшей плотности тока. Вопрос об оценке коэффициентов, позволяющих проводить инженерные расчеты, в настоящей работе не ставился.

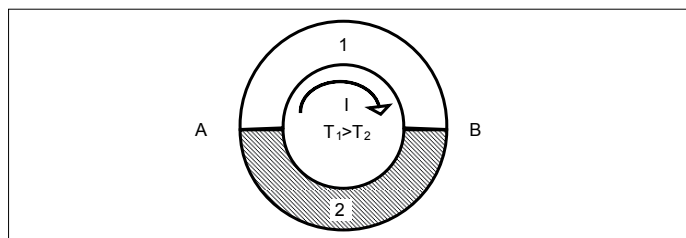


Рис. 1. Схема демонстрации явления Зеебека

### Эффект Пельтье

Этот эффект – выделение или поглощение тепла на контакте двух разнородных проводников – возникает при прохождении через этот контакт электрического тока (выделение или поглощение тепла зависит от направления тока) [5]. Эффект Пельтье – явление, обратное эффекту Зеебека.

Рассмотрим процессы, происходящие в замкнутой цепи из двух разнородных проводников 1 и 2 (рис.2), по которым пропускается ток I (направление такое же, как на рис.1). Спай А, который в эффекте Зеебека поддерживался бы при более высокой температуре, теперь будет охлаждаться, а спай В – нагреваться.

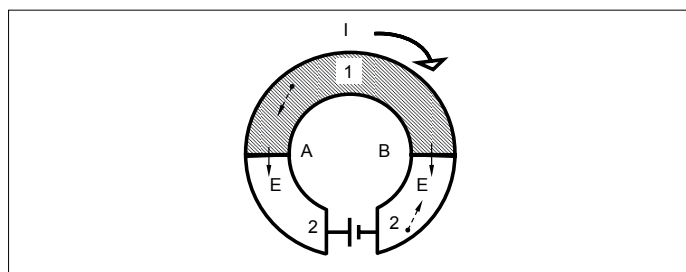


Рис. 2. Схема демонстрации эффекта Пельтье

В районе спае А при прохождении тока из проводника 1 в проводник 2 толщина перехода равна нескольким нанометрам. Если при прохождении тока I А через переход площадью

1 мм<sup>2</sup> и контактной разности потенциала 1 мкВ рассеиваемая мощность равна 10<sup>-6</sup> Вт, то при толщине спае в несколько нанометров она составит величину порядка 10 Вт на весь объем спае. Следовательно, температура спае А должна быть гораздо выше, чем наблюдается на опыте. Попробуемся разобраться, в чем причина.

При такой удельной мощности область контактной разности потенциалов становится источником вакансий. Однако взаимодействие с потоком электронов уводит возникшие вакансии из области спае по проводнику 1. Естественно, что уход большого количества вакансий существенно понижает температуру спае.

При прохождении тока в районе спае В электроны переходят из проводника 2 в проводник 1, где также имеет место контактная разность потенциалов. Удельная мощность, выделенная на спае В, должна быть того же порядка, что и на спае А. Однако дрейфующие вакансии под воздействием потока электронов не могут переместиться в материал проводника 1 и концентрируются у перехода, что приводит к возникновению потенциала деформаций. Его воздействие на поверхность Ферми приводит к появлению избыточного числа делокализованных электронов, что увеличивает плотность тока и повышает температуру спае В.

### Явление Томсона

Это термоэлектрическое явление объемного выделения или поглощения тепла в проводнике при совместном действии электрического тока и градиента температуры. Если вдоль проводника, по которому протекает ток плотностью j, существует градиент температуры ∇T, то в дополнение к теплоте, выделяемой в соответствии с законом Джоуля-Ленца (ρj<sup>2</sup>), в объеме проводника выделяется или поглощается (в зависимости от направления тока) дополнительное количество теплоты (теплоты Томпсона), пропорциональное произведению векторов (j∇T) [5]. В результате общее количество тепла составит:

$$Q = \rho j^2 + \tau(j \nabla T), \quad (4)$$

где ρ – удельное сопротивление, j – плотность электрического тока, τ – постоянная Томсона.

Из источников [3, 5] известно, что в описываемом процессе при протекании тока по проводнику имеет место нагрев или охлаждение на границе геометрической или тепловой неоднородности. При наличии в проводнике области, имеющей градиент температуры, в нем нарушается термодинамическое равновесие. Тогда напряженность E в проводнике отлична от нуля даже в отсутствие тока. В общем случае, когда и плотность тока j, и градиент температуры ∇T отличны от нуля, связь между этими величинами и напряженностью поля может иметь вид [3]:

$$E = \rho j + \alpha \nabla T, \quad (5)$$

где  $E$  – электрический потенциал,  $\alpha$  – величина, характеризующая электрические свойства металла.

Уравнения (4, 5) описывают явление Томсона, однако из них не ясно, что стоит за величиной  $\alpha$ . Для автора очевидно, что и в данной ситуации внутри проводника есть частицы, обуславливающие его нагрев или охлаждение в конкретной точке. В области градиента температуры  $\nabla T$  должно быть неравновесное число вакансий. Согласно работе [8], появление вакансий в любой структуре – это “акт плавления”, то есть возникшая вакансия обладает энергией  $E_A$  и некоторой упругостью. Наличие градиента температуры приводит к возникновению химического потенциала вакансий. Очевидно, что вакансии, возникшие в области градиента температуры, обладают энергией и переносят ее (при движении из области локального максимума в область локального минимума) под действием приложенного электрического потенциала. Следовательно, тепло из области локального максимума переносится очередной вакансией при ее уходе из этой области, что приводит к снижению температуры в ней. При смене направления тока точка локального минимума смещается в противоположную сторону. При взаимодействии с потоком электронов вакансии движутся им навстречу, а в точке температурного максимума возникают новые вакансии, то есть формируется “генератор вакансий” [7].

## ВЫВОДЫ

Мы выяснили, что во всех рассмотренных процессах частицами, ответственными за перенос энергии (в нашем случае – тепла), являются не столько электроны, сколько вакансии.

Автор в результате считает, что представление о химическом потенциале в термодинамике, как о химическом потенциале вакансий, приведет к дальнейшему развитию представлений о физике процессов износа и разрушения проводников и полупроводников, о плазменно-дуговых процессах сварки и резки материалов, о процессах повышения пластичности материалов и т.д.

Уточнение роли химического потенциала вакансий в природных явлениях позволит сформировать новый взгляд на физику процессов, протекающих при возникновении молний, при испарении вод мирового океан, а также по-новому оценить их роль в мантийных плюмах (тепловых каналах в земной коре).

## ЛИТЕРАТУРА.

1. Клиот А. О физических процессах в p-n-переходе. Новый взгляд. – ЭЛЕКТРОНИКА: НТБ, 2006, №5, стр.116–120.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.VI.

Гидродинамика. – М.: Физматлит, 2003.

3. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.V. Статистическая физика. – М.: Физматлит, 2003.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.X. Физическая кинетика. – М.: Физматлит, 2003.
5. Физическая энциклопедия. Т.2 (Зеебека эффект); Т.3 (Пельтье эффект); Т.5 (Термоэлектрические явления и Томсона эффект). – М.: БРЭ, 1998.
6. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Монокристаллы тугоплавких и редких металлов и сплавов. – М.: Наука, 1972.
7. Клиот А.Е. Механизм износа и разрушения электродных элементов под воздействием приложенного напряжения. – Качество и надежность изделий, 1991, №4.
8. Бокштейн Б.С. и др. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. – М.: Металлургия, 1974.