

Zur Theorie der Thermoelektrizität

Von R. HAASE

Aus dem Institut für Theoretische Hüttenkunde und Physikalische Chemie der
Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **11 a**, 681–684 [1956]; eingegangen am 25. Juni 1956)

Aus der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der irreversiblen Prozesse werden für Elektronenleiter ein Zusammenhang der Überführungswärme der Elektronen mit der Differenz der Wärmeleitfähigkeiten für den feldfreien und den stromlosen Zustand sowie eine Beziehung für die obere Grenze des Betrags der Überführungswärme gewonnen. Der Zusammenhang zwischen Überführungswärme und THOMSON-Koeffizient wird diskutiert.

Mehrere Autoren^{1, 2, 3} haben gezeigt, wie mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse die THOMSONSchen Beziehungen für die thermoelektrischen Erscheinungen auf befriedigende Weise abgeleitet werden können. Dabei spielt der aus dem „Prinzip der mikroskopischen Reversibilität“ folgende „Reziprozitätssatz“ von ONSAGER eine entscheidende Rolle. In der vorliegenden Arbeit sollen einige zusätzliche Zusammenhänge für die thermoelektrischen Phänomene bei Elektronenleitern abgeleitet werden, die, soweit dem Verfasser bekannt, in der bisherigen Literatur noch nicht enthalten sind. Es handelt sich um die unten angegebenen Beziehungen (12) und (22) sowie um die an Gl. (17) anknüpfende Diskussion.

Wir betrachten ein Volumenelement eines Elektronenleiters, in dem sowohl ein Temperaturgefälle als auch ein elektrisches Feld bestehen kann. Dann dürfen wir die Kationen als ruhend voraussetzen, weil der Elektrizitätstransport allein durch die Elektronen (Geschwindigkeit v_-) zustande kommt. Ferner verschwindet der Druckgradient. Auch soll von Anisotropien, innerer Reibung, äußeren Kräften, die nicht elektrischen Ursprungs sind, und chemischen Reaktionen abgesehen werden. Es sei

$$\vec{J}_- \equiv c_- \vec{v}_- \quad (1)$$

die (molare) Diffusionsstromdichte der Elektronen (c_- = molare Volumenkonzentration der Elektronen) und

$$\vec{I} \equiv -\mathfrak{F} \vec{J}_- \quad (2)$$

die elektrische Stromdichte. Durch den Vektor \vec{J}_Q

bezeichnen wir die Wärmestromdichte⁴, mit T die absolute Temperatur, mit φ das elektrische Potential und mit \mathfrak{F} die FARADAYSche Konstante. Dann läßt sich zeigen⁶, daß für die lokale Entropieerzeugung ϑ im vorliegenden Spezialfalle folgender Ausdruck gilt:

$$\vec{I} \vartheta = -\vec{J}_Q \frac{\text{grad } T}{T} + \vec{J}_- \mathfrak{F} \text{grad } \varphi. \quad (3)$$

Die linearen phänomenologischen Ansätze, welche die verschiedenen irreversiblen Prozesse beschreiben, lauten demgemäß:

$$\vec{J}_- = a_{11} \mathfrak{F} \text{grad } \varphi - \frac{a_{12}}{T} \text{grad } T, \quad (4)$$

$$\vec{J}_Q = a_{21} \mathfrak{F} \text{grad } \varphi - \frac{a_{22}}{T} \text{grad } T. \quad (5)$$

Aus Gl. (2) und (4) resultiert für reine Elektrizitätsleitung ($\text{grad } T = 0$) das OHMSche Gesetz:

$$\vec{I} = -a_{11} \mathfrak{F}^2 \text{grad } \varphi,$$

so daß die Größe

$$\sigma \equiv a_{11} \mathfrak{F}^2 \quad (6)$$

die (spezifische) elektrische Leitfähigkeit darstellt. Aus Gl. (5) folgt für reine Wärmeleitung ($\text{grad } \varphi = 0$) das FOURIERSche Gesetz:

$$\vec{J}_Q = -\frac{a_{22}}{T} \text{grad } T.$$

Demnach hat

$$\lambda \equiv a_{22}/T \quad (7)$$

die Bedeutung einer Wärmeleitfähigkeit für den feldfreien Zustand ($\text{grad } \varphi = 0$). Damit sind die

⁴ Diese Größe ist identisch mit dem früher vom Verfasser⁵ in seiner Anwendung ausführlich begründeten „reduzierten Wärmestrom“.

⁵ R. HAASE, Z. Naturforschg. **8 a**, 729 [1953].

⁶ Gl. (3) folgt unmittelbar aus Gl. (5, 90), (5, 92), (5, 96) und (5, 97) einer früheren Abhandlung⁷.

⁷ R. HAASE, Ergebni. exakt. Naturw. **26**, 56 [1952].



phänomenologischen Koeffizienten a_{11} und a_{22} auf die bekannten Größen σ und λ zurückgeführt. Die Koeffizienten a_{12} und a_{21} hängen mit den thermoelektrischen Erscheinungen (SEEBECK-Effekt, PELTIER-Effekt und THOMSON-Effekt) zusammen. Für die gegenseitige Verknüpfung dieser Überlagerungsphänomene macht der ONSAGERSche Reziprozitätssatz folgende Aussage:

$$a_{12} = a_{21}. \quad (8)$$

Aus Gl. (4), (5) und (8) ergibt sich:

$$\vec{J}_Q = \frac{a_{12}}{a_{11}} \vec{J}_- - \frac{a_{11} a_{22} - a_{12}^2}{a_{11} T} \text{grad } T. \quad (9)$$

Wir bezeichnen aus naheliegenden Gründen die Größe

$$Q_-^* \equiv a_{12}/a_{11} \quad (10)$$

als „Überführungswärme“ der Elektronen. Die Größe

$$\chi \equiv \frac{a_{11} a_{22} - a_{12}^2}{a_{11} T} \quad (11)$$

ist die Wärmeleitfähigkeit für den stromlosen Zustand ($\vec{I} = 0$).

Aus Gl. (6), (7), (10) und (11) folgt für die Differenz der beiden Wärmeleitfähigkeiten:

$$\lambda - \chi = \frac{\varrho (Q_-^*)^2}{\mathfrak{F}^2 T}. \quad (12)$$

Diese Differenz lässt sich also durch die Überführungswärme Q_-^* , die für die Überlagerungsprozesse charakteristisch ist, und durch die elektrische Leitfähigkeit σ ausdrücken. Grundsätzlich sollte daher der Betrag von Q_-^* aus zwei Wärmeleitfähigkeitsmessungen und der elektrischen Leitfähigkeit experimentell bestimmbar sein⁸.

Aus Gl. (2) und (4) bis (11) leitet man ab:

$$\vec{I} = -\sigma \text{grad } \varphi + \frac{\sigma Q_-^*}{\mathfrak{F} T} \text{grad } T, \quad (13)$$

$$\vec{J}_Q = \frac{\sigma Q_-^*}{\mathfrak{F}} \text{grad } \varphi - \lambda \text{grad } T = -\frac{Q_-^*}{\mathfrak{F}} \vec{I} - \chi \text{grad } T. \quad (14)$$

Durch Anwendung dieser Gleichungen auf die Effekte von SEEBECK, PELTIER und THOMSON erhält

⁸ Die mit Hilfe des „reduzierten Wärmestromes“ \vec{J}_Q definierten Wärmeleitfähigkeiten treten in einer der Messung prinzipiell zugänglichen Form in den Wärmeleitungsgleichungen auf, im Gegensatz zu manchen anders definierten „Wärmeleitfähigkeiten“^{5, 7}.

⁹ Vgl. Gl. (5, 104 a), (5, 113) und (5, 115 a) in Zitat⁷.

man⁹ folgende Beziehungen für die „Thermokraft“ ε , den „PELTIER-Koeffizienten“ π und den „THOMSON-Koeffizienten“ τ eines einzelnen Elektronenleiters, wenn man mit S_- bzw. $C_{p-} = T dS_- / dT$ die partielle molare Entropie bzw. die partielle Molwärme (für konstanten Druck) der Elektronen bezeichnet und die Größe

$$S_-^* \equiv \frac{Q_-^*}{T} + S_-$$

als „Überführungsentrropie“ der Elektronen einführt:

$$\varepsilon = \frac{Q_-^* + T S_-}{\mathfrak{F} T} = \frac{S_-^*}{\mathfrak{F}}, \quad (15)$$

$$\pi = T \varepsilon = \frac{Q_-^* + T S_-}{\mathfrak{F}} = \frac{T S_-^*}{\mathfrak{F}}, \quad (16)$$

$$\tau = \frac{d\pi}{dT} - \varepsilon = T \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{1}{\mathfrak{F}} \left(\frac{dQ_-^*}{dT} - \frac{Q_-^*}{T} + C_{p-} \right) = \frac{T}{\mathfrak{F}} \cdot \frac{dS_-^*}{dT}. \quad (17)$$

Hierbei sind alle Differentiationen für konstanten Druck auszuführen. Gl. (17) bzw. (16) entspricht der ersten bzw. zweiten THOMSONSchen Beziehung *.

Während bei ε und π nur die Differenzen für zwei verschiedene Leiter aus Messungen an Thermoelementen ermittelbar sind, kann τ für jeden Leiter einzeln kalorimetrisch gemessen werden. Gelingt es, den Betrag von Q_-^* gemäß Gl. (12) für mehrere Temperaturen aus $\lambda - \chi$ experimentell zu bestimmen, so kann man durch Messungen von τ mit Gl. (17) auch das Vorzeichen von Q_-^* ermitteln, falls C_{p-} aus der Elektronentheorie der Metalle bekannt ist.

Wir leiten schließlich einige Ungleichungen mit Hilfe der allgemeinen Beziehung

$$\vartheta > 0 \quad (18)$$

ab. Aus Gl. (3) bis (5) und (8) folgt mit (18):

$$a_{11} > 0, a_{22} > 0, a_{11} a_{22} - a_{12}^2 > 0. \quad (19)$$

Daraus erhalten wir mit Gl. (6), (7), (10), (11) und (12):

$$\sigma > 0, \lambda > 0, \chi > 0, \quad (20)$$

$$\lambda - \chi > 0, \quad (21)$$

$$(Q_-^*)^2 < \mathfrak{F}^2 T \frac{\lambda}{\sigma}. \quad (22)$$

* Die Gln. (15) bis (17) wurden „quasithermodynamisch“ auch von E. D. EASTMAN (J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1482 [1926]; **50**, 283, 292 [1928]) und von C. WAGNER (Ann. Phys., Lpz. (5) **3**, 629 [1929]; **6**, 370 [1930]) gewonnen. EASTMANS „entropy of transfer“ ist die Größe Q_-^*/T .

Die letzte Ungleichung folgt auch direkt aus Gl. (12) und (20). Für die Überführungswärme Q_-^* ergibt sich also, ähnlich wie für den Thermodiffusionsfaktor¹⁰, keine Vorzeichenaussage, sondern nur eine obere Grenze für den Betrag¹¹. Die Beziehung (22) entspricht genau einer früher¹² gewonnenen Ungleichung für die Ionenüberführungswärmen einer Elektrolytlösung.

Die von BOLTZMANN¹³ abgeleiteten Beziehungen beruhen auf der Ungleichung (18) und den phänomenologischen Ansätzen ohne den ONSAGERSchen Reziprozitätssatz¹⁴. Sie entsprechen in unserer Darstellungsweise folgendem Ungleichungssystem:

$$a_{11} a_{22} - \frac{1}{4}(a_{12} + a_{21})^2 > 0, \quad a_{11} > 0, \quad a_{22} > 0.$$

Erst mit der ONSAGERSchen Beziehung (8) $a_{12} = a_{21}$ ergeben sich hieraus die Ungleichungen (19).

Es sei hier noch eine Deduktion der Beziehungen (16) und (17) für den PELTIER- und THOMSON-Koeffizienten mitgeteilt, die kürzer und übersichtlicher als die bisher in der Literatur^{1, 2, 3, 7} gegebenen Ableitungen ist. Wir gehen aus von der Energiebilanzgleichung¹⁵:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left(\varrho \tilde{U} + \frac{\varrho}{2} v^2 \right) + \operatorname{div} \left(\varrho \tilde{U} \vec{v} + \frac{\varrho}{2} v^2 \vec{v} \right) \\ & - \sum_i \varrho_i \vec{K}_i \vec{v}_i + \operatorname{div} (\vec{P} \vec{v}) \\ & = \frac{\partial(\varrho \tilde{U})}{\partial t} + \operatorname{div} (\varrho \tilde{U} \vec{v}) - \sum_i \vec{K}_i \vec{J}_i^* + \vec{P} \operatorname{div} \vec{v} \\ & = -\operatorname{div} \left(\vec{J}_Q + \sum_i \tilde{H}_i \vec{J}_i^* \right). \end{aligned} \quad (23)$$

Hierin bedeutet der Operator $\partial/\partial t$ Differentiation nach der Zeit bei festgehaltenem Ort. ϱ_i ist die Dichte („Grammkonzentration“) der Teilchenart i , ϱ die Gesamtdichte, \tilde{U} die spezifische innere Energie, \vec{v} die Schwerpunktsgeschwindigkeit, \vec{K}_i die auf die Masseneinheit bezogene äußere Kraft, die auf die Teilchen der Sorte i wirkt, die sich mit der mittleren Geschwindigkeit \vec{v}_i bewegen. \vec{P} ist der Druck, \tilde{H}_i die partielle spezifische Enthalpie der Teilchenart i und

$$\vec{J}_i \equiv \varrho_i (\vec{v}_i - \vec{v})$$

die auf die Schwerpunktsgeschwindigkeit bezogene Difusionsstromdichte der Partikel sorte i . Im vorliegenden

¹⁰ R. HAASE, Z. Phys. **127**, 1 [1950]; Z. Elektrochem. **54**, 450 [1950]. Die Ungleichung für den Spezialfall eines idealen Gases findet sich schon bei J. MEIXNER, Ann. Phys., Lpz. (5) **43**, 244 [1943].

¹¹ Die Ungleichung (5, 116 b) in Zitat⁷ ist infolge eines Vorzeichenfehlers unrichtig.

Spezialfälle haben wir folgende zusätzliche Bedingungen:

$$\operatorname{grad} \vec{P} = 0 : \operatorname{div} (\vec{P} \vec{v}) = \vec{P} \operatorname{div} \vec{v},$$

$$\vec{v} = \frac{\varrho_-}{\varrho} \vec{v}_- = \frac{M_-}{\varrho} c_- \vec{v}_- = \frac{M_-}{\varrho} \vec{J}_- = - \frac{M_-}{\varrho} \vec{I},$$

$$\sum_i \vec{K}_i \vec{J}_i^* = \vec{J}_- \vec{\mathfrak{F}} \operatorname{grad} \varphi = - \vec{I} \operatorname{grad} \varphi,$$

$$\operatorname{div} [(\varrho \tilde{U} + \vec{P}) \vec{v}] = \operatorname{div} (\varrho \tilde{H} \vec{v}),$$

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \left(\varrho \tilde{H} \vec{v} + \sum_i \tilde{H}_i \vec{J}_i \right) &= \operatorname{div} (\tilde{H}_- \varrho \vec{v}) \\ &= -\operatorname{div} \left(\frac{H_-}{\mathfrak{F}} \vec{I} \right). \end{aligned}$$

Dabei ist M_- die Molmasse der Elektronen, \tilde{H} die spezifische Enthalpie und $H_- = M_- \tilde{H}_-$ die partielle molare Enthalpie der Elektronen. Durch Einsetzen dieser Beziehungen in Gl. (23) ergibt sich:

$$\frac{\partial(\varrho \tilde{U})}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\vec{J}_Q - \frac{H_-}{\mathfrak{F}} \vec{I} \right) - \vec{I} \operatorname{grad} \varphi. \quad (24)$$

Für das chemische Potential μ_- der Elektronen gilt:

$$\mu_- = H_- - T S_-, \quad \left(\frac{\partial \mu_-}{\partial T} \right)_P = -S_-.$$

Damit erhalten wir aus Gl. (24) mit $\operatorname{div} \vec{I} = 0$:

$$\frac{\partial(\varrho \tilde{U})}{\partial t} = -\operatorname{div} \left(\vec{J}_Q - \frac{T S_-}{\mathfrak{F}} \vec{I} \right) - \frac{S_-}{\mathfrak{F}} \vec{I} \operatorname{grad} T - \vec{I} \operatorname{grad} \varphi. \quad (25)$$

Wir eliminieren in Gl. (25) \vec{J}_Q und $\operatorname{grad} \varphi$ mit Hilfe von Gl. (13) und (14). Dann folgt mit $\operatorname{div} \vec{I} = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\varrho \tilde{U})}{\partial t} &= \operatorname{div} (z \operatorname{grad} T) + \frac{1}{\sigma} I^2 \\ &+ \frac{1}{\mathfrak{F}} \left[\frac{d}{dT} (Q_-^* + T S_-) - \frac{Q_-^* + T S_-}{T} \right] \vec{I} \operatorname{grad} T \\ &+ \frac{1}{\mathfrak{F}} \operatorname{grad} (Q_-^* + T S_-) T \vec{I}. \end{aligned} \quad (26)$$

Hierin bedeutet der Index T Gradientenbildung bei $T = \text{const.}$ Der erste Term der rechten Seite bezieht sich auf die Wärmeleitung für $\vec{I} = 0$, der zweite Term auf die „JOULESche Wärme“, der dritte Term auf den THOMSON-Effekt und der vierte Term auf den PELTIER-Effekt (in der Schreibweise für stetig verteilte Inhomogenitäten des Materials). Der Koeffizient von $\vec{I} \operatorname{grad} T$ ist definitionsgemäß der THOMSON-Koeffizient τ . Damit ergibt sich sofort Gl. (17). Den PELTIER-Koeffizienten π finden wir, wenn wir bedenken, daß an einer Phasen-

¹² R. HAASE, Trans. Faraday Soc. **49**, 724 [1953].

¹³ L. BOLTZMANN, S.-B. Akad. Wiss. (Wien), math.-naturwiss. Kl. II, **96**, 1258 [1887].

¹⁴ Vgl. J. MEIXNER, Ann. Phys., Lpz. (5) **35**, 701 [1939].

¹⁵ Vgl. Gl. (19) in Zitat⁵ sowie Gl. (5, 36) und (5, 37) in Zitat⁷.

grenze zwischen zwei Leitern A und B bei gegebener Temperatur T der letzte Term in Gl. (26), multipliziert mit dem Längenelement in der Stromrichtung, die Gestalt

$$\frac{1}{\delta} [(Q_-^* + T S_-)_A - (Q_-^* + T S_-)_B] \vec{I} \equiv (\pi_A - \pi_B) \vec{I}$$

annimmt, womit Gl. (16) bewiesen ist.

Mit den Aussagen (12), (15), (16), (17), (20), (21) und (22) dürften die Ergebnisse der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen in Elektronenleitern erschöpfend gekennzeichnet sein.

Der rückgekoppelte HALL-Generator .

Von H. WEISS

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 11 a, 684—688 [1956]; eingegangen am 25. Juli 1956)

In den vergangenen Jahren wurden in den Halbleitern InSb und InAs sehr hohe Elektronenbeweglichkeiten gefunden. Dadurch ist es möglich geworden, HALL-Generatoren mit so großer HALL-Leistung und so hohem Wirkungsgrad herzustellen, daß man die HALL-Spannung für eine Rückkopplung verwenden kann. Die Zeitkonstante wächst mit zunehmender Kopplung und wird beim Einsatz der Selbsterregung unendlich. Bei noch stärkerer Kopplung sinkt sie wieder mit umgekehrtem Vorzeichen ab.

Im allgemeinen mißt man den HALL-Effekt an Halbleitern, um aus dem HALL-Koeffizienten die Zahl der frei beweglichen Elektronen und Defektelektronen zu ermitteln. Meistens ist die HALL-Spannung nur schwer erfassbar, da sie höchstens einige Millivolt beträgt und nur mit hochohmigen Galvanometern gemessen werden kann. Zu einer technischen Verwendung des HALL-Effektes in Form des HALL-Generators¹ ist es erst jetzt gekommen, da man in InSb und InAs Halbleiter mit sehr hohen Elektronenbeweglichkeiten gefunden hat². Der Wirkungsgrad eines HALL-Generators, d. h. das Verhältnis von den HALL-Sonden entnehmbaren zu der durch den Steuerstrom im HALL-Generator verbrauchten Leistung, ist nämlich bei kleinen Magnetfeldern dem Quadrat von Elektronenbeweglichkeit \times magnetischer Induktion proportional³. So erreicht man mit einem HALL-Generator aus InAs, dessen Elektronenbeweglichkeit bei Zimmertemperatur $23\,000 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ beträgt, in einem Feld von 10 000 Gauß einen Wirkungsgrad von 8%. Die praktisch erreichbare HALL-Leistung beträgt 200 mW. InAs bietet zudem den Vorteil einer geringen Temperaturabhängigkeit, da bei Zimmertemperatur alle Störstellen ionisiert sind und sich die Elektronenkonzentration daher praktisch nicht mehr ändert.

Während das Verhältnis von HALL-Leistung zu Steuerstromleistung nach der Vierpoltheorie auch bei sehr großen Beweglichkeiten und magnetischen Induktionen nicht größer als 0,172 sein kann⁴, gibt es keine prinzipielle Grenze für das Verhältnis von HALL-Leistung zu der Leistung, die man benötigt, um das magnetische Steuerfeld im Luftspalt eines Elektromagneten zu erzeugen. Dieses Verhältnis läßt sich wie bei einer Röhre so auch beim HALL-Generator durch Rückkopplung verbessern.

Abb. 1 zeigt die Schaltung des rückgekoppelten HALL-Generators. Das Halbleiterplättchen wird von dem Steuerstrom i_s durchflossen und befindet sich im Luftspalt eines Elektromagneten. Die Erregung des magnetischen Steuerfeldes erfolgt durch den Magnetstrom i_m in der Wicklung II. Zusammen mit dieser Wicklung II befindet sich noch eine weitere Wicklung I, die Rückkopplungswicklung, auf dem Kern des Elektromagneten. Sie ist an die HALL-

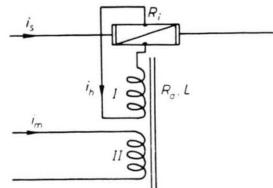


Abb. 1. Schaltung des rückgekoppelten HALL-Generators.

¹ F. KUHRT, Siemens-Z. **28**, 370 [1954]; W. HARTEL, Siemens-Z. **28**, 376 [1954]; F. KUHRT u. K. MAAZ, Elektrotech. Z. A **77**, 487 [1956].

² O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforsch. **9 a**, 527 [1954]; O. G. FOLBERTH, O. MADELUNG u. H. WEISS, Z. Naturforsch. **9 a**, 954 [1954].

³ H. WELKER, Elektrotech. Z. A **76**, 513 [1955].

⁴ W. P. MASON, W. H. HEWITT u. R. F. WICK, J. Appl. Phys. **24**, 166 [1953].