

включенной между нагревателем и холодильником. В такой машине большая часть тепла, полученного от нагревателя, бесполезно теряется в результате теплопроводности и джоулева нагрева. Термобатареи из металлических термопар обладают слишком малыми к. п. д. (около 0,1%). Поэтому металлические термопары используются только для измерения температур и потоков лучистой энергии (см. т. II, § 5). Значительно выгоднее термобатарей из полупроводников. Одна ветвь термопары в них изготавливается из проводника с электронной, а другая — с дырочной проводимостью. К. п. д. полупроводниковых термоэлементов достигает 15% и в дальнейшем, несомненно, будет повышен еще больше. В СССР и других промышленно развитых странах ведется разработка полупроводниковых термоэлектрогенераторов для прямого преобразования в электрическую тепловую энергию Солнца, ядерных реакторов и пр.

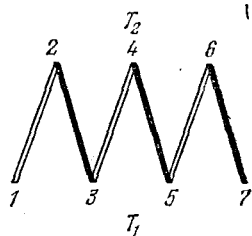


Рис. 263.

§ 106. Явление Пельтье

1. В 1834 г. французский часовщик Пельтье (1785—1845) опубликовал статью о температурных аномалиях, наблюдаемых на границе двух различных проводников при прохождении через них электрического тока. Сам Пельтье не совсем уяснил сущность открытого им явления. Истинный смысл явления Пельтье был установлен в 1838 г. Ленцем (1804—1865). В углубление на стыке стержней из висмута и сурьмы Ленц поместил каплю воды. При пропускании электрического тока в одном направлении вода замерзала, а при пропускании в противоположном направлении образовавшийся лед таял. Тем самым было установлено, что при прохождении через контакт двух проводников электрического тока, в зависимости от направления последнего, помимо джоулева тепла выделяется или поглощается дополнительное тепло, которое получило название *тепла Пельтье*. В этом и состоит *явление Пельтье*. Таким образом, оно является обратным по отношению к явлению Зеебека. В отличие от тепла Джоуля — Ленца, которое пропорционально квадрату силы тока, *тепло Пельтье пропорционально первой степени силы тока и меняет знак при изменении направления последнего*. Тепло Пельтье, как показали экспериментальные исследования, можно выразить формулой

$$Q_{\text{П}} = \Pi q, \quad (106.1)$$

где q — количество прошедшего электричества, а Π — так называемый *коэффициент Пельтье*, величина которого зависит от природы контактирующих материалов и от их температуры. Тепло

Пельтье $Q_{\text{П}}$ считается положительным, если оно выделяется, и отрицательным, если оно поглощается.

Сам Пельтье продемонстрировал открытое им явление на следующем изящном опыте. Две полоски из сурьмы AB и висмута CD (рис. 264) были спаяны в виде креста (*креста Пельтье*). К концам A и C можно было присоединять батарею, а к концам B и D — гальванометр. При пропускании электрического тока от батареи в направлении от сурьмы к висмуту спай нагревался. После этого батарея отключалась и присоединялся гальванометр. Последний обнаруживал ток в направлении от висмута к сурьме, т. е. в направлении, противоположном исходному току от батареи. Именно

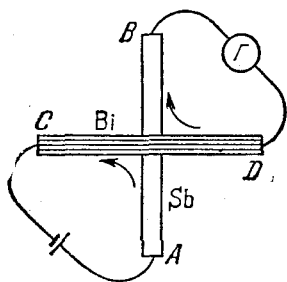


Рис. 264.

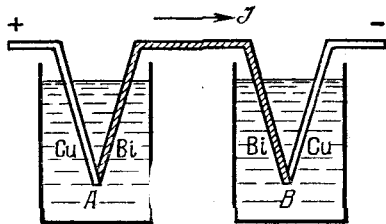


Рис. 265.

этого и следовало ожидать согласно принципу Ле Шателье — Брауна. Если повторить опыт, пропуская ток от батареи в противоположном направлении, то спай охлаждается, а ток через гальванометр также меняет направление на противоположное.

2. Для количественного исследования явления Пельтье Леру припаял к концам висмутовой проволоки AB медные провода и опустил спаи в два калориметра (рис. 265). Пропуская через оба спая один и тот же ток \mathcal{I} в течение определенного времени t , Леру измерял тепло, выделившееся в каждом калориметре за это время. Если сопротивления проводов R , опущенных в калориметры, одинаковы, то в калориметрах выделится одно и то же джоулево тепло, а именно $R\mathcal{I}^2t$. Тепло Пельтье, напротив, в одном калориметре будет положительно, а в другом отрицательно: если ток \mathcal{I} идет от меди к висмуту, то тепло Пельтье выделяется, а если от висмута к меди, то поглощается. Таким образом, можно написать

$$Q_1 = R\mathcal{I}^2t + \Pi\mathcal{I}t, \quad Q_2 = R\mathcal{I}^2t - \Pi\mathcal{I}t,$$

где Q_1 — полное количество тепла, выделившееся в первом, а Q_2 — во втором калориметрах. Исключая почленным вычитанием джоулево тепло, получим

$$2\Pi\mathcal{I}t = Q_1 - Q_2.$$

Из этого соотношения и можно найти коэффициент Пельтье. Таким путем найдено, что для металлов коэффициент Пельтье порядка $10^{-2} - 10^{-3}$ В, а для полупроводников порядка $3 \cdot 10^{-1} - 10^{-3}$ В.

3. Классическая теория объясняла явление Пельтье тем, что электроны, переносимые током из одного металла в другой, ускоряются или замедляются под действием внутренней контактной разности потенциалов между металлами. В первом случае кинетическая энергия электронов увеличивается, а затем выделяется в виде тепла. Во втором случае она уменьшается и убыль энергии пополняется за счет тепловых колебаний атомов второго проводника. В результате происходит охлаждение. С этой точки зрения следовало бы ожидать, что коэффициент Пельтье будет совпадать с внутренней контактной разностью потенциалов. На самом деле это неверно. Дело в том, что по классической теории средняя кинетическая энергия теплового движения электронов в обоих контактирующих металлах одинакова. А это неверно вследствие различного положения уровней Ферми в обоих металлах. Классическое объяснение учитывает только различие *потенциальных энергий* по разные стороны границы раздела металлов, считая средние кинетические энергии их одинаковыми. Для того чтобы исправить объяснение, надо изменение потенциальной энергии при переносе электрона из одного металла в другой заменить изменением *полной энергии*. Исправленное таким образом объяснение, разумеется, справедливо не только для металлов, но и для полупроводников с электронной проводимостью.

Совершенно аналогичное объяснение можно привести и для того случая, когда в контакте находятся два полупроводника с дырочной проводимостью. Через границу раздела переходят, конечно, электроны. По одну сторону границы происходит рождение пар электрон — дырка, по другую — рекомбинация электронов с дырками. Один из этих процессов сопровождается выделением, другой — поглощением энергии. От соотношения между выделяющейся и поглощающейся энергией зависит знак коэффициента Пельтье.

Эффект Пельтье, как и все термоэлектрические явления, выражены особенно сильно в цепях, составленных из электронных и дырочных полупроводников. Рассмотрим контакт таких полупроводников. Допустим, что электрическое поле имеет такое направление, что ток идет от дырочного полупроводника к электронному. Тогда электроны в электронном полупроводнике и дырки в дырочном будут двигаться навстречу друг другу. Электрон из свободной зоны электронного проводника после прохождения через границу раздела попадает в заполненную зону дырочного полупроводника и там занимает место дырки. В результате такой рекомбинации освобождается энергия, которая и выделяется в контакте в виде тепла. Рассмотрим теперь случай, когда ток проходит через границу

раздела от электронного полупроводника к дырочному. Тогда электроны в электронном и дырки в дырочном полупроводниках будут двигаться в противоположные стороны. Дырки, уходящие от границы раздела, будут пополняться в результате образования новых пар при переходах электронов из заполненной зоны дырочного полупроводника в свободную. На образование таких пар требуется энергия, которая поставляется тепловыми колебаниями атомов решетки. Электроны и дырки, образующиеся при рождении таких пар, увлекаются в противоположные стороны электрическим полем. Поэтому пока через контакт идет ток, непрерывно происходит рождение новых пар. В результате в контакте тепло будет поглощаться. Таким образом, если ток идет от дырочного полупроводника к электронному, то тепло Пельтье выделяется. При обратном направлении тока оно поглощается.

А. Ф. Иоффе предложил использовать явление Пельтье в полупроводниках для создания охлаждающих устройств. Отличаясь простотой, такие устройства успешно прошли испытания в лабораторных условиях. Термоэлектрический метод охлаждения обладает рядом преимуществ по сравнению с другими методами охлаждения.

§ 107. Термодинамика термоэлектрических явлений. Явление Томсона

1. Клаузиус в 1853 г. применил к явлениям термоэлектричества принципы термодинамики. Рассмотрим термопару, горячий спай которой поддерживается при постоянной температуре T_1 , а холодный — при постоянной температуре T_2 (рис. 266). При прохождении тока \mathcal{I} в спай 1 в единицу времени выделяется тепло Пельтье $\Pi_1 \mathcal{I}$, а в спай 2 поглощается тепло $\Pi_2 \mathcal{I}$. (Их следует рассматривать как величины алгебраические — они могут быть и положительными, и отрицательными.) Происходит также выделение джоулева тепла. Однако последним можно пренебречь, если разность температур $T_1 - T_2$ взять бесконечно малой. Действительно, тепло Пельтье пропорционально первой степени силы тока \mathcal{I} , тогда как джоулево тепло — второй. Когда $T_1 - T_2 \rightarrow 0$, ток \mathcal{I} стремится к нулю, и джоулево тепло становится исчезающе малым по сравнению с теплом Пельтье. Если отвлечься также от передачи тепла посредством теплопроводности, то прохождение термоэлектрического тока можно рассматривать как обратимый круговой процесс и применить к нему равенство Клаузиуса

$$\frac{\Pi_1}{T_1} - \frac{\Pi_2}{T_2} = 0. \quad (107.1)$$