

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 термодинамику, 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

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

Это соотношение получено для бесконечно малых разностей температур $T_1 - T_2$. Но оно в тех же предположениях остается верным и при конечных значениях $T_1 - T_2$. Чтобы убедиться в этом, запишем его в дифференциальной форме:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Pi}{T} \right) = 0, \quad (107.2)$$

а затем проинтегрируем. Тогда получим

$$\frac{\Pi}{T} = \text{const.} \quad (107.3)$$

Применим теперь к рассматриваемому процессу первое начало термодинамики. Термоэлектродвижущая сила $\mathcal{E} = \alpha (T_1 - T_2)$ совершает в единицу времени работу $\mathcal{E}\mathcal{I}$. Приравнявая ее теплу Пельтье и сокращая на \mathcal{I} , придем к соотношению

$$\alpha (T_1 - T_2) = \Pi_1 - \Pi_2 = \frac{d\Pi}{dT} (T_1 - T_2),$$

откуда

$$\frac{d\Pi}{dT} = \alpha. \quad (107.4)$$

С учетом (107.3) отсюда получаем

$$\alpha = \frac{\Pi}{T} = \text{const.} \quad (107.5)$$

Таким образом, по теории Клаузиуса термоэлектродвижущая сила при всех температурах T_1 и T_2 должна быть пропорциональна $T_1 - T_2$, т. е. выражаться формулой $\mathcal{E} = \alpha (T_1 - T_2)$. Этот результат, как правило, не согласуется с опытом (см. § 105, пункт 2).

2. Расхождение теории Клаузиуса с опытом было устранено Вильямом Томсоном, который независимо от Клаузиуса и почти одновременно с ним (1854 г.) развил *термодинамическую теорию термоэлектричества*. Томсон обратил внимание на то, что различные участки термопары нагреты неодинаково, а потому их физические состояния также неодинаковы. Неравномерно нагретый проводник должен вести себя как система находящихся в контакте физически разнородных участков. На этом основании Томсон пришел к заключению и подтвердил его экспериментально, что на границах таких участков должно происходить выделение или поглощение тепла Пельтье. Такое тепло получило название *тепла Томсона*, а само явление — *явления Томсона*.

С точки зрения электронной теории явление Томсона объясняется очень просто. Рассмотрим полупроводник с электронной проводимостью. Пусть $T_1 > T_2$, т. е. градиент температуры направлен от точки 2 к точке 1 (рис. 267, а). Из-за диффузии концентрация электронов в точке 1 делается меньше, чем в точке 2. Воз-

никнет электрическое поле E , направленное от 1 к 2, т. е. против градиента температуры. Если по проводнику течет ток в направлении $\text{grad } T$ (т. е. электроны двигаются в направлении поля E), то поле E будет замедлять электроны, а участок полупроводника 12 станет охлаждаться. Если же ток течет в обратном направлении, то произойдет нагревание участка 12. В дырочном полупроводнике

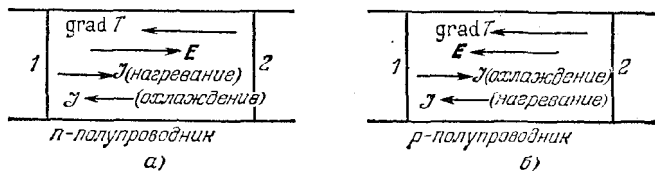


Рис. 267.

соотношения будут обратными (рис. 267, б). Явление выглядит так, как если бы на обычный поток тепла, вызванный теплопроводностью, накладывался дополнительный поток тепла, связанный с прохождением электрического тока. В дырочных полупроводниках дополнительный поток тепла направлен в ту же сторону, куда течет электрический ток, в электронных направления электрического тока и тепла противоположны. Эффект Томсона считается

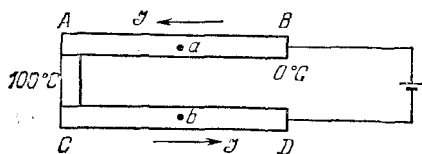


Рис. 268.

положительным, если электрический ток, текущий в направлении градиента температуры, вызывает нагревание проводника, и отрицательным, если при том же направлении он охлаждает проводник.

Для количественного исследования явления Томсона Леру в 1867 г. брал два одинаковых стержня AB и CD (рис. 268) из испытуемого материала. Концы A и C были соединены вместе и поддерживались при температуре 100°C . Температура свободных концов B и D была 0°C . Пока электрический ток не был замкнут, термопары в точках a и b показывали одинаковые температуры. При пропускании электрического тока в одном стержне дополнительный поток тепла проходил слева направо, а в другом — справа налево. В результате между точками a и b возникала разность температур, которая и регистрировалась термопарами. При изменении направления тока знак разности температур изменялся на противоположный.

Тепло Томсона, выделяющееся в единицу времени на участке провода длиной dx , определяется выражением

$$dQ = \sigma \mathcal{J} \frac{dT}{dx} dx, \quad (107.6)$$

где σ — так называемый коэффициент Томсона. Он зависит от материала провода и от температуры T . При этом за положительное принято направление градиента температуры, т. е. направление в сторону возрастания температуры.

3. Теперь нетрудно исправить теорию Клаузиуса, учтя в ней тепло Томсона. Если разность температур $T_1 - T_2$ бесконечно мала, а ветви термодпары бесконечно короткие (см. рис. 266), то в первой ветви в единицу времени выделится тепло Томсона $\sigma_1 \mathcal{J} (T_1 - T_2)$, а во второй поглотится $\sigma_2 \mathcal{J} (T_1 - T_2)$. С учетом этого равенство Клаузиуса примет вид

$$\frac{\Pi_1}{T_1} - \frac{\Pi_2}{T_2} + \left(\frac{\sigma_1}{T_1} - \frac{\sigma_2}{T_2} \right) (T_1 - T_2) = 0.$$

Переходя к дифференциальной форме и принимая во внимание, что разность $T_1 - T_2$ бесконечно мала, отсюда получим

$$\frac{d\Pi}{dT} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{T}, \quad (107.7)$$

или

$$\frac{\Pi}{T} - \frac{d\Pi}{dT} = \sigma_1 - \sigma_2. \quad (107.8)$$

Первое начало теперь дает

$$\Pi_1 - \Pi_2 + (\sigma_1 - \sigma_2) (T_1 - T_2) = \alpha (T_1 - T_2),$$

или после дифференцирования и сокращения на $T_1 - T_2$

$$\frac{d\Pi}{dT} + (\sigma_1 - \sigma_2) = \alpha. \quad (107.9)$$

Отсюда с учетом (107.8) получаем

$$\Pi = \alpha T, \quad (107.10)$$

т. е. такое же соотношение (107.5), как и в теории Клаузиуса. Однако теперь коэффициент термоэлектродвижущей силы α не постоянен, а зависит от температуры.

4. Слабая сторона термодинамической теории Клаузиуса — Томсона состоит в том, что она принимает во внимание только обратимые процессы, происходящие в термоэлектрической цепи. Между тем в цепи происходят и необратимые процессы: теплопроводность и выделение джоулева тепла. От последнего можно освободиться, перейдя к бесконечно малым циклам, как сделано выше. Но тепло, переносимое теплопроводностью, того же порядка, а иногда и значительно больше, чем тепло Пельтье. Если все температуры поддерживаются постоянными, то теплопроводность не влияет на баланс энергии, так как она только переносит тепло в неизменном количестве из одних участков цепи в другие. Однако наличие необратимых переносов тепла делает сомнительным применение

второго начала термодинамики в обратимой форме. Томсон обошел эту трудность, заметив, что теплопроводность и джоулево тепло являются побочными эффектами, органически не связанными с явлениями Зеебека, Пельтье и Томсона. Теплопроводность и джоулево тепло не влияют на термоэлектрические явления, и по этой причине от них можно совсем отвлечься. Эти соображения, конечно, мало убедительны и лишены доказательной силы. Онзагер позднее указал условия, когда допустимо раздельное рассмотрение обратимых и необратимых процессов. По-видимому, в металлах и полупроводниках эти условия выполняются, по крайней мере приближенно. В пользу этого говорит то обстоятельство, что выводы термодинамической теории Клаузиуса — Томсона в пределах точности измерений согласуются с опытом.

ЗАДАЧА

Тэт (1831—1901) ввел предположение, что коэффициент Томсона σ пропорционален абсолютной температуре. Показать, что это предположение приводит к формуле Авенариуса для электродвижущей силы \mathcal{E} .

Решение. Из уравнений (107.9) и (107.10) получаем

$$\frac{d}{dT} \left(T \frac{d\mathcal{E}}{dT} - \mathcal{E} \right) + \sigma_1 - \sigma_2 = 0.$$

Интегрируя это уравнение с учетом справедливости предположения Тэта, приходим к требуемому результату.

§ 108. Выпрямляющее действие контактов полупроводников

1. Контакт двух металлов, полупроводников или металла с полупроводником обладает *выпрямляющим действием*. Это значит, что сопротивление такого контакта зависит от *направления* проходящего через него тока: в одном направлении (*запорном*) оно велико, в противоположном (*пропускном*) — мало. *Особенно резко выпрямляющее действие выражено на границе дырочного (p) и электронного (n) полупроводников, когда работа выхода электрона из электронного полупроводника меньше, чем из дырочного.* О таком контакте говорят как об *электронно-дырочном (p — n)-контакте* или *переходе*. Хорошие p — n-переходы не удается получить, прижимая один полупроводник к другому, так как из-за шероховатости поверхностей тел соприкосновение всегда будет происходить лишь в нескольких точках, в воздушных зазорах между телами будут образовываться пленки окислов и т. п. Поэтому для получения хороших p — n-переходов в пластинку чистого полупроводника вводят две примеси — донорную и акцепторную (см. § 100). Первая сообщает полупроводнику *электронную*, а вторая — *дырочную проводимость*. Например, если пластинка сделана из германия или кремния, то в качестве донора можно взять элемент пятой группы периодической системы (фосфор, мышьяк и пр.), а в ка-