

## КІНЕТИЧНІ ЯВИЩА В НАПІВПРОВІДНИКАХ

### 1.1 Термоелектричні явища

До термоелектричних явищ належать три ефекту: Зеебека, Пельтьє та Томсона. Розглянемо ці ефекти.

#### 1. Ефект Зеебека

Ефект Зеебека, або термоелектричний ефект, полягає в тому, що в замкнутому ланцюзі, що складається з двох різних напівпровідників 1 і 2, місця з'єднань яких знаходяться при різних температурах (рис. 1.1), виникає електричний струм, що носить назву термоелектричного. На кінцях такого розімкнутого ланцюга з'являється різниця потенціалів, яка носить назву ТЕРС (термоелектрорушійна сила).

Термо різниця потенціалів, що залежить від різниці температур і виду матеріалу, характеризується коефіцієнтом:

$$\alpha = \frac{d\varepsilon}{dT} \quad (1.1)$$

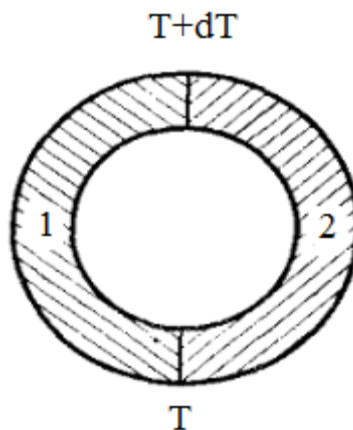


Рисунок 1.1 – Замкнутий ланцюг двох провідників

Коефіцієнт  $\alpha$  називається питомою термо-ЕРС і являє собою термо-ЕРС, віднесена до одиничної різниці температури.

Якщо напівпровідник нагрітий нерівномірно, то середня енергія носіїв заряду і їх концентрація будуть більше в тій його області, де вище температура. Отже, градієнт температури в однорідному напівпровіднику призводить до градієнту середньої енергії носіїв заряду і градієнту їх концентрації, внаслідок чого виникає дифузійний потік носіїв заряду і з'являється електричний струм. У розімкнутому ланцюзі в стаціонарному стані щільність струму в будь-якій точці зразка дорівнює нулю. Це означає, що електричний струм, обумовлений градієнтом температури, компенсується струмом, що виникає в електричному полі при розподілі зарядів. На зразку виникає термоелектрорухлива сила.

Зі співвідношення (1.1) випливає, що у напівпровіднику при наявності градієнта температури виникають електронний і дірковий струми, які обумовлені дією градієнта електрохімічного потенціалу  $\nabla(F - e\phi)$  і градієнта температури  $\nabla T$ .

Для знаходження термо-ЕРС необхідно визначити різницю потенціалів для розімкнутого ланцюга. Оскільки для розімкнутого ланцюга  $J = 0$ , то напруженість електричного поля, обумовленого градієнтом температури (термоелектричного), можна знайти прирівнявши струм до нуля. Але при вимірюванні термо-ЕРС на межах напівпровідника і вимірювальних металевих електродах існують контактні різниці потенціалів, які не рівні один одному внаслідок існуючого температурного градієнта. Вимірювальний прилад відзначить ЕРС, рівну термо-ЕРС напівпровідника і різниці контактних потенціалів вимірювальних електродів. Щоб виключити останній доданок, слід визначити термо-ЕРС як градієнт електрохімічного потенціалу  $\nabla(F - e\phi)$ . Абсолютне значення  $|\nabla \frac{F}{e}|$  дорівнюватиме різниці контактних потенціалів в граничних точках, якщо вважати, що напівпровідник і метал на контакті знаходяться в термодинамічній рівновазі. Тому питома термо-ЕРС визначається як:

$$\alpha = \frac{|\nabla(\varphi - \frac{F}{e})|}{|\nabla T|} \quad (1.2)$$

Вважаючи струм рівним нулю, отримуємо

$$\alpha = -\frac{k}{e} \frac{1}{n\mu_n + p\mu_p} \left\{ n\mu_n \left( 2 - \frac{F}{kT} \right) - p\mu_p \left( 2 - \frac{F + E_g}{kT} \right) \right\} \quad (1.3)$$

Якщо скористатися формулами для концентрації електронів і дірок невідродженого напівпровідника, то (1.3) можна записати у вигляді

$$\alpha = -\frac{k}{e} \left\{ \frac{[2 + \ln \frac{N_c}{n}] n\mu_n - [2 + \ln \frac{N_v}{p}] p\mu_p}{n\mu_n + p\mu_p} \right\} \quad (1.4)$$

де  $N_c, N_v$ - ефективна щільність станів в зоні провідності і у валентній зоні.

Таким чином, термо-ЕРС напівпровідника визначається двома складовими, кожне з яких відповідає внеску, що вноситься електронами і дірками, причому ці складові мають протилежні знаки.

З виразу (1.4) випливає, що термо-ЕРС негативна для електронного напівпровідника. У цьому випадку на гарячому торці зразка виникає позитивний об'ємний заряд, оскільки електрони дифундують від гарячого торця до холодного. У дірковому напівпровіднику термо-ЕРС позитивна, тому в ньому, навпаки, на гарячому торці виникає негативний об'ємний заряд. Таким чином, якщо напівпровідник домішковий, то напрямок внутрішнього електричного поля і полярність термо-ЕРС визначаються знаком основних носіїв заряду і, отже, за знаком термо-ЕРС можна визначити тип домішкової провідності досліджуваного зразка. У разі змішаної провідності знак термо-ЕРС визначається не тільки співвідношенням концентрацій носіїв заряду, але і їх рухливістю. У свою чергу, термо-ЕРС домішкових напівпровідників зменшується з зростанням вмісту домішки. При нагріванні домішкового зразка його термо-ЕРС також зменшується.

Для власного напівпровідника  $n = p = n_i$ ,  $F = -\frac{E_g}{2}$ , та (1.4) набуде вигляду:

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{b-1}{b+1} \left( 2 + \frac{E_g}{2kT} \right) \quad (1.5)$$

$$\text{де } b = \frac{\mu_n}{\mu_p}$$

Таким чином, термо-ЕРС власного напівпровідника визначається лише шириною забороненої зони і співвідношенням рухливості електронів і дірок.

## 2 Ефект Пельтьє

Ефект Пельтьє полягає в тому, що при проходженні електричного струму через контакт двох речовин в ньому в залежності від напрямку струму виділяється або поглинається теплота. Кількість теплоти при ефекті Пельтьє пропорційно щільності струму і часу:

$$Q_{\Pi} = \Pi I t \quad (1.6)$$

де  $\Pi$  - коефіцієнт Пелетье.

## 3. Ефект Томсона

Якщо уздовж однорідного провідника існує градієнт температури, то при проходженні струму в обсязі матеріалу крім тепла Джоуля виділяється (чи поглинається) теплота, кількість якої пропорційно кількості струму, що протікає та перепаду температур:

$$Q_T = I t \int_T^{T'} \tau_T dT \quad (1.7)$$

Коефіцієнт  $\tau_T$  прийнято називати коефіцієнтом Томсона.

Коефіцієнти  $\alpha$ ,  $\Pi$ ,  $\tau_T$  пов'язані між собою співвідношенням Томсона. Для їх виведення розглянемо термоелектричні ефекти для замкненого кола з двох

провідників, як це зображено на рис. 1.1. Нехай між контактами напівпровідників існує різниця температур  $dT$ . Наявність градієнта температури викликає термоелектричну силу, рівну  $d\mathcal{E} = \alpha dT$ , яка забезпечить в даному колі проходження струму  $dI$ . При цьому на одному з контактів в одиницю часу виділяється теплота Пельтьє в кількості  $\Pi' dI$ , а на іншому поглинається  $\Pi dI$ . В результаті в ланцюзі виділяється теплота Пельтьє, і якщо  $\Pi'$  мало відрізняється від  $\Pi$ , то кількість теплоти дорівнює:

$$dQ_{\Pi} = (\Pi' - \Pi)dI = \frac{d\Pi}{dT} dI dT \quad (1.8)$$

Наявність електричного струму і градієнта температури викличе появу теплоти за рахунок ефекту Томсона, яка за 1 сек дорівнює:

$$dQ_{\Pi} = (\tau_{T_2} - \tau_{T_1})dIdT \quad (1.9)$$

Ці термодинамічні явища можна вважати зворотніми, оскільки вони залежать від напрямку струму і градієнта температури. Але в даному замкненому колі мають місце і незворотні процеси - теплопровідність і виділення теплоти Джоуля. У стаціонарних умовах теплопровідність не змінює загальної кількості теплоти в системі, має місце тільки перенесення теплоти в незмінній кількості їх з однієї ділянки в іншу. Теплота Джоуля пропорційна квадрату струму  $(dI)^2$ . Тому при малих значеннях  $dI$  та  $dT$  ці незворотні ефекти можна не враховувати. На підставі закону збереження енергії маємо:

$$\alpha dIdT = \frac{d\Pi}{dT} dIdT + (\tau_{T_2} - \tau_{T_1})dIdT \quad (1.10)$$

звідки знаходимо:

$$\alpha = \frac{d\Pi}{dT} + (\tau_{T_2} - \tau_{T_1}) \quad (1.11)$$

Якщо припустити для гарячого кінця  $T', \Pi', \tau_{T_2}$ , а для холодного  $T, \Pi, \tau_{T_1}$ , то на підставі другого закону термодинаміки, за яким повна зміна ентропії  $dS$  замкнутої системи при оборотних процесах дорівнює нулю, маємо:

$$\frac{\Pi' dI}{T'} - \frac{\Pi dI}{T} + dI \int_T^{T'} \frac{\tau_{T_2} - \tau_{T_1}}{T} dT = 0 \quad (1.12)$$

Якщо за початок відліку ентропії взяти її значення на гарячому кінці  $\Pi' \frac{dI}{T'}$ , то, продиференціював вираз (1.12) по  $T$ , отримаємо:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Pi}{T} \right) - \frac{\tau_{T_2} - \tau_{T_1}}{T} = 0 \quad (1.13)$$

звідки знайдемо:

$$\frac{d\Pi}{dT} - (\tau_{T_2} - \tau_{T_1}) = \frac{\Pi}{T} \quad (1.14)$$

Порівнюючи (1.11) і (1.14), бачимо, що

$$\Pi = \alpha T \quad (1.15)$$

Якщо продиференціюємо рівність (1.15) по  $T$ , знайдемо:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{T} \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T^2} = \frac{1}{T} \left( \frac{d\Pi}{dT} - \frac{\Pi}{T} \right) \quad (1.16)$$

З огляду на вираз (1.14), отримуємо:

$$\tau_{T_2} - \tau_{T_1} = \tau_T = T \frac{d\alpha}{dT} \quad (1.17)$$

Таким чином, коефіцієнти  $\alpha, \Pi, \tau_T$ , що характеризують термоелектричні властивості цієї речовини, пов'язані між собою термодинамічними співвідношеннями. Зазвичай проводиться експериментальне вимір  $\alpha$ , а складно вимірювані коефіцієнти  $\Pi$  та  $\tau_T$  визначаються на основі цих співвідношень.