# 6

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

В этой главе мы рассмотрим группу явлений переноса, возникающих при наличии градиента температур, и явление Пельтье, вследствие которого создается разность температур. Как следует из названия главы, к ним относятся термоэлектрические явления и теплопроводность. Мы уже говорили коротко об этих явлениях в гл. 1, но при этом, стремясь к максимальной простоте, допустили некоторые неточности и теперь должны внести соответствующие поправки.

Первым делом следует упомянуть о принятом нами в гл. 1 делении термо-э. д. с. на две составляющие — объемную и контактную. Если следовать той же классификации, то явление Пельтье следует считать целиком контактным явлением. При этом остается неясным, каким образом может выполняться соотношение Пельтье

$$\Pi = \alpha T, \tag{6.1}$$

если левая часть его целиком зависит от условий на контакте, а правая — лишь наполовину.

В действительности и термо-э. д. с. и эффект Пельтье являются одновременно и объемными и контактными явлениями, но в другом смысле. Объемными потому, что оба они возникают в результате нарушения равновесия в потоке электронов в объеме полупроводника, т. е. потому, что средняя энергия электронов, участвующих в переносе электричества или тепла при наличии градиента потенциала или температуры, не равна энергии электронов на уровне Ферми. Контактными оба эффекта являются в том смысле, что оба они проявляются лишь в том случае, когда отступление от равновесия в потоке неодинаково в обеих ветвях термоэлемента.

В гл. 1 было показано, что явление Пельтье возникает вследствие того, что среднее значение энергии $\bar{\varepsilon}$ электронов, участвующих в переносе тока, по разные стороны от контакта различно, так как различно среднее отступление от уровня электрохимического потенциала $(\overline{\varepsilon - \mu})$.

Аналогично обстоит дело и при наличии градиента температур. В этом случае по обе стороны от любого сечения полупроводника различна величина $(\varepsilon - \mu)/kT$, определяющая заселенность электронами уровня с энергией $\varepsilon$. Однако функция Ферми сама по себе симметрична по отношению к уровню химического потенциала, и если бы подвижность электронов с различной энергией была также одинакова, то потоки электронов справа налево и слева направо были бы одинаковы и явление термо-э. д. с. вообще не возникло бы. В действительности электроны, находящиеся на примесных уровнях, практически совершенно неподвижны, а электроны, находящиеся на различных энергетических уровнях зоны проводимости, обладают различной подвижностью, поэтому возникает направленное движение электронов, которое будет продолжаться до тех пор, пока возникшая как его следствие разность потенциалов не создаст встречный поток электронов, компенсирующий это движение. Эта разность и называется термоэлектродвижущей силой $E_т$.

Выше мы рассмотрели разомкнутую цепь. Если цепь замкнута, то в ней будет протекать термоэлектрический ток, определяемый законом Ома $I = E_т/R$, где $R$ — полное сопротивление цепи. После этих замечаний можно привести вывод, в котором термо-э. д. с. разделяет цепь на две части — объемную и контактную. В соответствии со сказанным выше он не точен, но тем не менее наглядно показывает, что в некоторых случаях термо-э. д. с. может менять свой знак (т. е. в электронном полупроводнике быть положительной, а в дырочном — отрицательной) *).

В § 1.6 мы привели основные сведения о термоэлектрических явлениях: их определения, термодинамические соотношения Томсона, качественную картину их возникно-

*) В соответствии со сказанным выше это происходит тогда, когда меняет свой знак $(\overline{\varepsilon - \mu})$ в потоке.

вения и, наконец, нестрогий, но дающий правильный результат вывод коэффициента Пельтье — и затем, воспользовавшись соотношением Томсона, получили выражения для коэффициента термо-э. д. с. Такой путь вывода термоэлектрических коэффициентов называется $\pi$-подходом. Теперь покажем, что те же выражения можно получить, начиная непосредственно с вывода коэффициента термо-э. д. с.

## 6.1. ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА

В гл. 1 мы предположили, что температура во всей цепи постоянна и существует электрический ток, и вычислили теплоту Пельтье, выделяющуюся (или поглощающуюся в зависимости от направления тока) на контактах. Теперь мы предположим, наоборот, что цепь разомкнута и ток в ней отсутствует, но существует градиент температуры. Вычислим возникающую в ней вследствие этого разность потенциалов (термоэлектродвижущую силу):

$$V = \alpha \Delta T. \tag{6.2}$$

Предположим, что эта разность потенциалов будет состоять из двух частей: контактной, возникающей из-за температурной зависимости контактной разности потенциалов, и, объемной, возникающей за счет диффузии носителей от горячего конца к холодному:

$$V = \left( \frac{\partial U_{\text{к}}}{\partial T} + \frac{\partial U_{\text{об}}}{\partial T} \right) \nabla T. \tag{6.3}$$

Следовательно,

$$\alpha = \frac{\partial U_{\text{к}}}{\partial T} + \frac{\partial U_{\text{об}}}{\partial T} = \alpha_{\text{к}} + \alpha_{\text{об}}. \tag{6.4}$$

Предположим также, что одну ветвь термоэлемента составляет металл, а вторую — электронный полупроводник, и вычислим термо-э. д. с., создаваемую полупроводниковой ветвью. Тогда 1) при вычислении $U_{\text{об}}$ мы должны учитывать только разность потенциалов внутри полупроводника и 2) в таком же приближении можем считать, что температурная зависимость контактной разности потенциалов целиком обусловлена температурной зависимостью положения уровня химического потенциала в полупроводнике:

$$\alpha_{\text{н}} = -\frac{1}{e} \frac{\partial \mu}{\partial T},$$

где согласно (4.35а)

$$\mu = kT \ln \frac{h^3 n}{2(2\pi m_n kT)^{3/2}} .$$

Следовательно,

$$\alpha_к = \frac{k}{e}\left(\frac{3}{2} - \mu^* - T\frac{\partial \ln n}{\partial T}\right), \qquad (6.5)$$

где $\mu^* = \mu/kT$.

Для вычисления коэффициента объемной термо-э. д. с. $\alpha_{об}$ мы должны вычислять электрический ток при наличии градиента температуры и потенциала, приравнять этот ток к нулю и из этого условия найти градиент потенциала. Мы, однако, отвергаем пока этот строгий путь и воспользуемся более наглядными представлениями, которые сразу приведут к цели.

Электронный газ, как и всякий другой, создает давление $p = nkT$. При наличии градиента температуры существует, следовательно, и перепад давления, и для равновесия необходимо, чтобы электрическое поле действовало на электроны с силой, которая уравновесила бы этот перепад давления:

$$U_{об}en = \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial x};$$

следовательно, объемный коэффициент термо-э. д. с. выразится формулой

$$\alpha_{об} = \frac{1}{en}\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{k}{e}\left(1 + T\frac{\partial \ln n}{\partial T}\right). \qquad (6.6)$$

Более строгий вывод, учитывающий то, что в стационарном состоянии должны уравновешиваться не давления, а диффузионный и электрический потоки электронов, дает несколько отличное выражение:

$$\alpha_{об} = \frac{k}{e}\left(r + \frac{1}{2} - T\frac{\partial \ln n}{\partial T}\right), \qquad (6.7)$$

где $r$ — показатель степени в выражении для зависимости длины свободного пробега электрона от его энергии.

Складывая (6.7) и (6.5), получаем

$$\alpha_{об} = \frac{k}{e}(r + 2 - \mu^*). \qquad (6.8)$$

Из (6.7) следует, что в случае $n = \text{const}$ и $r < -1/2$ объемное поле в полупроводнике изменит знак, т. е. будет «толкать» носители не от холодного спая к горячему, а в обратном направлении.

Этому парадоксальному на первый взгляд результату не следует удивляться. Действительно, $r < 0$ означает, что электроны с большей энергией обладают меньшей длиной свободного пробега и меньшей диффузионной способностью, чем медленные. Следовательно, при наличии градиента температуры электроны с холодного конца проводника (обладающие меньшими скоростями) будут быстрее диффундировать по направлению к горячему концу, чем в обратном направлении, и в объеме проводника создастся поле в таком направлении, чтобы скомпенсировать разность скоростей диффузии *).

## 6.2. ВЫВОД КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМО-Э. Д. С. ИЗ КИНЕТИЧЕСКОГО УРАВНЕНИЯ

Строгий вывод термо-э. д. с. следует из ее определения — это разность потенциалов, возникающая в цепи при наличии разности температур и при отсутствии тока (т. е. в разомкнутой цепи).

Таким образом, для того чтобы быть последовательными, мы должны подставить выражение для неравновесной функции распределения (5.67) при наличии градиента температуры в выражение для плотности тока (5.68), приравнять его (т. е. ток) к нулю и из этого условия найти электрическое поле $E$. В результате получаем

$$j = \int \tau \left[ \frac{\mu - \varepsilon}{T} \nabla T - \nabla (\mu - e\varphi) \right] \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} v_x^2 g(\varepsilon)\, d\varepsilon = 0; \quad (6.9)$$

учитывая, что при усреднении по шаровому слою фазового пространства $v_x^2 = {}^1/_3 v^2 = 2\varepsilon^2/3m$, получаем

$$\nabla \left( \frac{\mu}{e} - \varphi \right) = \frac{k}{e} \left( \frac{1}{T} \frac{\int \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon)\, d\varepsilon}{\int \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon)\, d\varepsilon} - \mu^* \right) \nabla T. \quad (6.10)$$

На рис. 6.1 представлена цепь, состоящая из полупроводника и из металла (или из двух полупроводников).

*) Такой механизм рассеяния наблюдается, в частности, в ряде переходных металлов и их сплавов.