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.

Чтобы получить термо-э. д. с. в этой цепи, мы должны вычислить разность потенциалов между точками *1* и *4*:

$$V = -\int_1^4 \nabla\varphi\, dx; \tag{6.11}$$

вычисление этого интеграла представляет некоторые трудности, так как в точках *2* и *3* потенциал меняется скачком из-за контактной разности потенциалов $V_к$, причем скачок

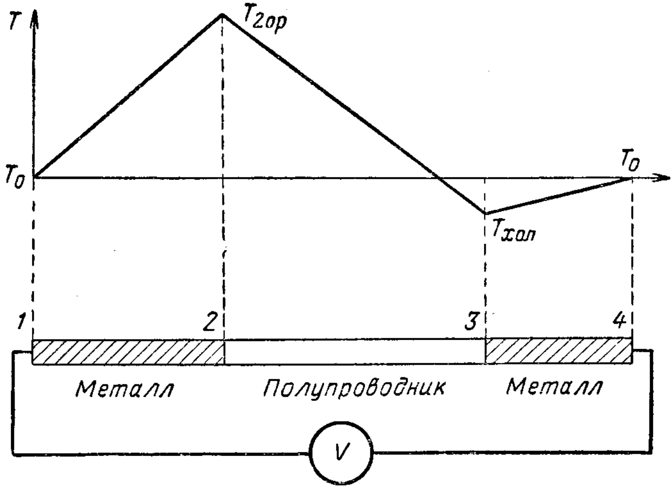

Рис. *6.1*. Схема распределения температур в термоэлементе.

в этих точках неодинаков, так как $U_к$ зависит от температуры. Чтобы обойти эту трудность, можно заменить интеграл (6.11) следующим интегралом:

$$V' = \frac{1}{e}\int_1^4 \nabla(\mu - e\varphi)\, dx. \tag{6.12}$$

Нетрудно убедиться, что (6.11) и (6.12) эквивалентны. Действительно,

$$V' = V - \frac{1}{e}(\mu_4 - \mu_1), \tag{6.13}$$

Однако $\mu_4 = \mu_1$, так как в точках *1* и *4* находится один и тот же материал при одной и той же (комнатной) температуре; следовательно, $V' = V$. С другой стороны, величина $\nabla(\mu - e\varphi)$ не претерпевает скачок на контакте, так как условием контактного равновесия является равенство электрохимических потенциалов. С учетом всего сказанного выше и равенства (6.11) получаем

$$V = \int_1^4 \nabla\left(\frac{\mu}{e} - \varphi\right) dx = \int_1^2 + \int_2^3 + \int_3^4 . \quad (6.14)$$

Заменяя согласно (6.10) интегрирование по координатам интегрированием по температуре и объединив вместе интегралы $\int_1^2$ и $\int_3^4$, получаем окончательно

$$V = \int_{T_x}^{T_г} (\alpha_п - \alpha_м)\, dT, \quad (6.15)$$

где

$$\alpha_{п,\,м} = \frac{k}{e}\left[\frac{1}{T}\,\frac{\int \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau g(\varepsilon)\, d(\varepsilon)}{\int \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau g(\varepsilon)\, d\varepsilon} - \mu^*\right]_{п,\,м} . \quad (6.16)$$

Выражение (6.16) показывает, что $\alpha_п$ и $\alpha_м$, по определению, являются относительными коэффициентами термо-э. д. с. ветвей термоэлемента.

Наиболее общее выражение для термо-э. д. с. металлов (т. е. сильно вырожденного электронного газа) получено Моттом:

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3}\frac{k^2 T}{e}\left(\frac{\partial \ln \sigma(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}\right)_{\varepsilon=\mu}, \quad (6.17)$$

где k — постоянная Больцмана; e и ε — соответственно заряд и энергия электрона и μ — химический потенциал (энергия электрона на уровне Ферми).

В случае простой параболической зонной структуры и степенной зависимости длины свободного пробега (l) электрона от его энергии (т. е. $l \sim \varepsilon^r$) выражение (6.17) упрощается и принимает вид

$$\alpha = \frac{\pi^2}{3}\frac{k}{e}(r+1)\frac{kT}{\mu} . \quad (6.18)$$

Выражение для термо-э. д. с. при тех же предположениях (один сорт носителей, параболическая зонная структура, степенная зависимость длины свободного пробега от энергии), но при произвольной степени вырождения имеет вид

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[\frac{r+2}{r+1}\frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu^*\right], \tag{6.19}$$

где $F_r(\mu^*)$, $F_{r+1}(\mu^*)$ — интегралы Ферми:

$$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^r\,dx}{e^{x-\mu^*}+1}. \tag{6.20}$$

В случае невырожденного электронного газа ($\mu^* < -2$) выражение (6.19) упрощается:

$$\alpha = \frac{k}{e}\left[r + 2 + \ln\frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n}\right], \tag{6.21}$$

где m — эффективная масса плотности состояний; $m = N^{\frac{2}{3}}(m_1, m_2, m_3)^{\frac{1}{3}}$ (N — число эллипсоидов и m_1, m_2, m_3 — главные значения тензора эффективной массы) *).

В случае нескольких сортов носителей (электронов с различной эффективной массой или электронов и дырок) выражение для термо-э. д. с. принимает следующий вид:

$$\alpha = \frac{\Sigma\alpha_i\sigma_i}{\Sigma\sigma_i}, \tag{6.22}$$

где α_i — «парциальная» термо-э. д. с. для i-го сорта носителей, вычисленная согласно (6.19) или (6.21) с учетом знака носителей, и σ_i — соответствующая электропроводность.

6.3. УВЛЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ФОНОНАМИ

Относительно недавно был открыт еще один источник термо-э. д. с.— так называемый эффект увлечения электронов фононами. При низких температурах эта составляющая термо-э. д. с. может быть в десятки и сотни раз больше рассмотренных выше. Качественно это явление можно объяснить следующим образом. Если в твердом теле существует градиент температуры, то число фононов, движущихся от

*) Формула (6.21) была выведена впервые советским физиком Н. Л. Писаренко (1940 г.).