

Лабораторная работа №7.

Изучение термо-ЭДС в полупроводниках.

Цель работы: Ознакомление с основными термоэлектрическими явлениями. Получение температурной зависимости термо-ЭДС в полупроводнике.

Приборы: Печь цилиндрическая, микровольтметр, термopара, ЛАТР, полупроводниковый образец.

КРАТКАЯ ТЕОРИЯ.

Термоэлектрические явления связывают тепловые и электрические свойства материалов. Они лежат в основе работы полупроводниковых датчиков температуры, источников токов, в которых происходит прямое преобразование тепловой энергии в электрическую. Явления такого рода играют важную роль при любых измерениях в физике полупроводников. Если при измерениях контакты измерительной цепи будут находиться при различных температурах, то термоэлектрические эффекты могут существенно исказить результаты измерения.

1. Термоэлектрические явления. К термоэлектрическим явлениям относятся три эффекта: *эффект Зеебека* – возникновение термоэлектрического напряжения в цепи, состоящей из двух проводников, места соединения которых находятся при различных температурах; *эффект Пельтье* – выделение или поглощение тепла на контакте двух проводников при прохождении электрического тока и *эффект Томсона* – выделение или поглощение тепла в объеме проводника при прохождении электрического тока и наличии градиента температуры.

Рассмотрим качественно эти явления.

Эффект Зеебека. пусть имеются два образца 1 и 2 различных веществ, находящихся в контакте (рис. 1). Если температура контактов различна – $T + dT$ и T , то в замкнутой цепи возникает ток, который носит название термоэлектрического. Если цепь разорвать в произвольном месте, то на концах разомкнутой цепи появляется разность потенциалов, носящая название термоэлектродвижущей силы (термо-ЭДС). Зеебек, открывший это явление, установил, что разность потенциалов dE_{12} в разомкнутой цепи зависит от разности температур и видов материалов

$$dE_{12} = \alpha_{12}dT \quad (1)$$

dE_{12} (и α_{12}) принято считать положительной величиной, если потенциал «горячего» контакта выше потенциала «холодного» контакта, как это изображено на рис. 1. Кроме того, $dE_{12} = -dE_{21}$, или $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$. Согласно рис.1, если $dE_{12}>0$, то ток течет по часовой стрелке; если $dE<0$, то ток течет против часовой стрелки. Другими словами, $dE_{12}>0$ означает переход положительного заряда от 1 к 2 в «горячем» контакте, а $dE_{12}<0$ – в «холодном» контакте. Величина α_{12} характеризует пару веществ, она называется дифференциальной термо-ЭДС. Зависеть α_{12} может от температуры T , поэтому термо-ЭДС, возникающая в цепи, контакты в которой имеют конечную разность температур $T_2 - T_1$, равна

$$E_{12} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{12}(T)dT \quad (2)$$

Эффект Пельтье. Если через контакт двух веществ пропустить электрический ток, то в контакте происходит или выделение, или поглощение тепла в зависимости от направления тока. Это явление называют эффектом Пельтье. Если изменить направление тока, то меняется знак эффекта. Величина выделяемого тепла и его знак зависит от вида контактирующих веществ, силы тока и времени прохождения тока, т.е. количество выделяемого тепла пропорционально количеству прошедшего через контакт заряда $dq = Idt$:

$$dQ_{12} = \Pi_{12}Idt \quad (3)$$

dQ_{12} (и Π_{12}) означает, что ток идет от первого вещества ко второму, в то время как dQ_{21} (и Π_{21}) относятся к случаю противоположному – ток идет от второго к первому веществу. Очевидно

$$dQ_{21} = \Pi_{21}Idt = -dQ_{12} = -\Pi_{12}Idt \quad (4)$$

Если теплота выделяется, то она считается больше нуля. Таким образом, $\Pi_{ij}>0$, если при прохождении тока из i образца в j теплота выделяется.

Было найдено, что если внешний ток совпадает по направлению с термотоком, который возникает при нагревании данного контакта, то этот контакт охлаждается. Это легко понять на основе закона сохранения энергии. Если нагревать некоторый контакт, что приводит к возникновению термотока, то его направление должно

быть таким, чтобы подводимая теплота в нем поглощалась. Поэтому если внешний ток имеет такое же направление, что и термоток, то этот контакт должен охлаждаться.

Эффекты Зеебека и Пельтье являются не только контактными явлениями, но и объемными. Они могут наблюдаться в объеме неоднородного полупроводника.

Эффект Томсона. Если полупроводник нагрет неравномерно, то концентрация носителей заряда в нем будет больше там, где выше температура, поэтому градиент температуры приводит к градиенту концентрации, вследствие чего возникает диффузионный поток носителей заряда. Это нарушает электронейтральность. Разделение зарядов порождает электрическое поле, препятствующее разделению. Таким образом, если в полупроводнике имеется градиент температуры, то в нем имеется объемное электрическое поле E_i .

Предположим теперь, что через такой образец пропускается электрический ток под действием внешнего электрического поля E . Если ток идет против внутреннего поля E_i , то внешнее поле должно совершать дополнительную работу при перемещении зарядов относительно поля E_i , что приведет к выделению тепла, дополнительного к джоулевым потерям. Если ток (или внешнее поле E) направлен по E_i , то E_i само совершает работу по перемещению зарядов для создания тока. В этом случае внешний источник тратит энергию для поддержания тока меньшую, чем в том случае, когда внутреннего поля E_i нет. Работа поля E_i может совершаться только за счет тепловой энергии самого проводника, поэтому он охлаждается. Явление выделения или поглощения тепла в проводнике, обусловленное градиентом температуры, при прохождении тока носит название эффекта Томсона. Таким образом, вещество нагревается, когда поля E и E_i противоположно направлены, и охлаждается, когда их направление совпадает. Томсон нашел, что выделение тепла в объеме dV определяется соотношением

$$dQ_T = - \tau(\nabla T j) dt dV; \quad dV = S dl \quad (5)$$

τ называют коэффициентом Томсона.

Между всеми указанными явлениями существует определенная количественная связь, вытекающая из термодинамики обратимых процессов. В

отличие от чисто необратимого тепла Джоуля – Ленца, выделяемого током независимо от его направления, все термоэлектрические эффекты меняют знак с изменением направления электрического тока и градиента температуры. Если бы не было бы джоулевых потерь и теплопроводности, выравнивающей температуры различных спаев, термоэлектричество могло бы служить эффективным способом превращения тепловой энергии в электрическую и обратно. В действительности же роль потерь настолько велика, что коэффициент полезного действия даже наилучших пар металлов не превышает десятых долей процента, и они используются главным образом как устройства для контроля разности температур (термопары).

Задача энергетического использования термоэлектричества стала реальной задачей лишь после открытия и исследования свойств полупроводников, у которых термоэлектрические эффекты проявляются значительно более резко. Это связано с тем, что у полупроводников намного меньше концентрации свободных носителей заряда, и с температурой возможен сильный ее рост. Кроме того, даже когда концентрация не меняется с температурой, то существенно меняется энергия носителей (чего практически нет у металлов) и потому нагрев одного их концов полупроводника создает диффузию носителей от горячего конца к холодному. Уравновешивание этой диффузии обратным дрейфовым потоком происходит за счет электрического поля, т.е. термо-ЭДС. Меньшая теплопроводность и использование подходящих полупроводниковых соединений (с повышенным отношением электропроводности к теплопроводности) делают реальным значительное увеличение КПД термоэлектрических устройств.

Величина коэффициента термо-ЭДС α является важнейшей характеристикой полупроводника, определяющей его «добротность», т.е. пригодность к использованию в качестве термоэлемента.

Это важнейшее применение полупроводников определяется величиной коэффициента Пельтье Π (3), который оказывается непосредственно связан с α и температурой

$$\Pi = \alpha T \quad (6)$$

Из уравнения (3) также видно, что абсолютная величина тепла, поглощаемого на одном и выделяемого на другом контакте при данном P , определяется пропускаемым в цепи током. Однако при увеличении тока резко возрастают потери на джоулево тепло (пропорциональные I^2), и поэтому разность температур на контактах растет до некоторого предела, а затем падает. Это ΔT_{\max} которое можно получить на концах данного полупроводника оказывается связанным с «термоэлектрической добротностью» материала соотношением

$$\Delta T_{\max} = \frac{1}{2} Z T^2 \quad (7)$$

где само Z определяется коэффициентом термо-ЭДС, электропроводностью σ и теплопроводностью χ материала

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi} \quad (8)$$

Величиной Z определяются и другие практически важные термоэлектрические характеристики материала. С температурной зависимостью α оказываются связанными и коэффициенты Томсона в уравнении (5).

Мы не будем специально останавливаться на факторах, определяющих отношение σ/χ . В большинстве случаев между этими двумя величинами наблюдается прямая корреляция (большая электропроводность соответствует большей тепловой теплопроводности). Поэтому отношение их не сильно меняется от вещества к веществу. Однако именно среди полупроводниковых материалов найдены такие, у которых из-за особенностей кристаллической структуры и характера химических связей атомами (халькогениды свинца $PbSb$, $PbTe$ и родственные им соединения и их сплавы) отношение σ/χ значительно больше, чем у других полупроводниковых материалов и это выделяет их в группу термоэлектрических эффективных веществ.

2. Температурная зависимость термо-ЭДС.

Рассмотрим однородный полупроводник при наличии градиента температуры. Если проводник нагрет неравномерно, то средняя энергия носителей заряда и их концентрация в нем будет больше там, где выше температура. Следовательно, градиент температуры в однородном полупроводнике приводит к градиенту

средней энергии носителей заряда и градиенту их концентрации, вследствие чего возникает диффузионный поток носителей заряда, т.е. появится ток. Но в разомкнутой цепи в стационарном состоянии плотность тока во всех точках образца равна нулю. В данном случае это возможно благодаря появлению в результате разделения заряда электрического поля, которое вызовет в каждой точке полупроводника ток, компенсирующий поток носителей, обусловленный градиентом температуры. На образце возникнет термо-ЭДС.

Термо-ЭДС, отнесенная к единичной разности температуры α (дифференциальная термо-ЭДС). В общем случае α зависит от температуры

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{1}{n\mu_n + p\mu_p} \left\{ n\mu_n \left(2 - \frac{F}{k_0 T} \right) - p\mu_p \left(2 + \frac{F + \Delta E_{fg}}{k_0 T} \right) \right\} \quad (9)$$

где μ – подвижность, n , p – концентрации F – химический потенциал.

Таким образом термо-ЭДС полупроводника определяется двумя слагаемыми, каждое из которых соответствует вкладу, вносимому электронами и дырками, причем эти слагаемые имеют противоположные знаки.

В случае электронного полупроводника на горячем торце образца возникает положительный объемный заряд, поскольку электроны диффундируют от горячего торца к холодному. В дырочном проводнике, наоборот, на горячем торце возникает отрицательный объемный заряд. Таким образом, если полупроводник примесный, то направление внутреннего электрического поля и полярность термо-ЭДС определяется знаком носителей заряда, и, следовательно, по знаку термо-ЭДС можно определить тип примесной проводимости исследуемого образца. В случае смешанной проводимости знак термо-ЭДС определяется не только соотношением концентрации носителей, но и соотношением их подвижностей. В свою очередь величина термо-ЭДС примесных полупроводников уменьшается с ростом содержания примеси. При нагревании примесного полупроводника его термо-ЭДС также уменьшается.

Для собственного полупроводника $n = p = n_i$, $F = -\frac{\Delta E_g}{2}$ и формулу для α

можно переписать в виде

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \frac{b-1}{b+1} \left(2 + \frac{\Delta E_g}{2k_0 T} \right) \quad (10)$$

где $b = \mu_n/\mu_p$.

Величина термо-ЭДС собственного полупроводника согласно выражению (10) определяется лишь шириной запрещенной зоны и соотношением подвижности электронов и дырок.

Изменение механизма рассеяния в полупроводнике, которое может иметь место при различных температурах, влияет на термо-ЭДС через подвижность. Например, его величина для рассеяния на акустических колебаниях и ионах примеси в атомных кристаллах, оптических колебаниях в ионных кристаллах выше и ниже температуры Дебая принимает соответственно значения 2, 4, 3 и 5/2. На основании полученного выражения нельзя объяснить большое возрастание термо-ЭДС, которое обнаруживается иногда в чистом веществе при очень низких температурах. Этот эффект определяется особым видом электронно-фононного взаимодействия, которое получило название увлечения носителей заряда фононами.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ.

Образец германия размерами $1,5 \times 4 \times 25$ мм³ зажимается в держателях (рис. 1). На один из держателей намотана маленькая печь для создания градиента температур вдоль образца. Для изменения общей температуры образца на него одевается цилиндрическая печь, позволяющая вести нагрев до температуры 200⁰С. Дифференциальная термопара хромель-алюмель прижимается плотно к концам держателя образца. Общая схема включений для термопары и термо-ЭДС образца показана на рис. 2. Разность температур между концами образцов и средняя температура образца измеряется с помощью хромель-алюмелевых термопар, подведенных к микровольтметру.

Термоэлектродвижущая сила образца измеряется также с помощью микровольтметра. Питание основной и дополнительной печей, соединенных последовательно друг с другом, ведется от сети через автотрансформатор.

Сопротивление печей подобрано таким образом, чтобы разность температур концов образца не превышала 2 – 3⁰С.

ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ.

Определение разности температур концов образца производится в положении “ΔT” переключателя К. При переключении К в положение “Т_{ср}” определяется средняя температура образца. В обоих случаях пользуются градуировочной кривой для термопары хромель-алюмель, снятой в условиях, когда «холодные» спаи имеют температуру 0⁰С. Так как в данной работе холодные спаи имеют комнатную температуру, то необходимо к найденным температурам просто прибавить комнатную. Разность температур может определяться без этой поправки.

Измеренное напряжение на концах образца относится к измеренному ΔT

$$\alpha = E/\Delta T \quad (10)$$

Все измерения проводятся только при установившейся температуре. Результаты рекомендуется записывать в таблицу следующим образом:

N/N	ΔU	ΔT ⁰ С	U _{ср}	Т _{ср} , К	Е (мВ)	$\alpha \frac{\text{мВ}}{\text{град}}$
-----	----	-------------------	-----------------	---------------------	--------	--

Построить график $\alpha = f(T_{\text{ср}})$.

ВОПРОСЫ.

1. В чем заключается эффект Зеебека?
2. Что является коэффициентом термо-ЭДС?
3. В чем заключается эффект Пельтье?
4. В чем заключается эффект Томсона?
5. Объясните работу электрической схемы и установки.
6. Расскажите о порядке проведения измерений.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Остробородов В.В., Егоров В.Д. “Спецпрактикум по физике полупроводников”
2. “Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам” под ред. Шалимовой.
3. Лысов “Спецпрактикум по физике полупроводников”.

4. Шалимова К.В. “Физика полупроводников”.

5. Киреев П.С. “Физика полупроводников”.

