1992 PHYSICS AND TECHNICS OF SEMICONDUCTORS vol. 26, N 11

ТЕРМОЭДС И ТЕРМОТОК МОНОПОЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ ОГРАНИЧЕННЫХ РАЗМЕРОВ

Ю. Г. Гуревич, Г. Н. Логвинов

Тернопольский педагогический институт им. Я. О. Галана,
282009, Тернополь, Украина
(Получена 10.04.1992. Принята к печати 2.06.1992)

Показано, что корректное определение термоэдс в общем случае возможно лишь в замкнутых термоэлектрических цепях. В линейном приближении по разности температур нагревателя и холодильника вычислены термоток и термоэдс полупроводникового образца произвольных размеров при самых общих граничных условиях теплопроводности неравновесных электронов и фононов. Отмечено, что при неизотермических контактах образца и термостатов в дополнение к активному электрическому сопротивлению добавляется сопротивление Пельте. Получена вольт-амперная характеристика термоэлемента.

Обычно при изучении термоэдс в полупроводниках ограничиваются вычислением величины термоэлектрического поля в условиях, когда вдоль градиента температуры ток не протекает (см., например, [1]). В связи с этим сразу подчеркнем два важных момента: во-первых, само включение прибора для измерения этой ЭДС не соответствует исходному предположению о равенстве нулю тока $\mathbf{j}$, во-вторых, традиционным подходом для вычисления термоэдс $\mathscr{E}$ (или падения напряжения) служит равенство

$$\mathscr{E} = \int_{-a}^{a} \mathbf{E} d\mathbf{l}, \tag{1}$$

где называемая термополем величина $\mathbf{E}$ определяется из условия $\mathbf{j}=0$ и равна

$$\mathbf{E} = -\nabla\tilde{\varphi}. \tag{2}$$

Здесь

$$\mathbf{j} = -\sigma(\nabla\tilde{\varphi} + \alpha\nabla T_e), \tag{3}$$

σ — коэффициент электропроводности; $\tilde{\varphi} = \varphi + 1/e\mu$; φ, μ — электрический и химический потенциалы; e — заряд электрона; α — коэффициент дифференциальной термоэдс, T_e — электронная температура; $2a$ — длина полупроводникового образца в направлении оси Ox.

Между тем, как было показано в [2], корректное описание ЭДС любой природы сводится к следующей процедуре:

$$\mathscr{E} = jR = \oint \mathbf{j}\frac{d\mathbf{l}}{\sigma}, \tag{4}$$

где R — полное сопротивление контура (поперечное сечение элементов цепи во всех точках полагается единичным).

Определение (4) является наиболее общим и включает в себя как частные случаи режимы разомкнутой ($j=0$) и короткозамкнутой ($u \doteq 0$, u — напряжение на нагрузочном сопротивлении R_m) цепей. В дальнейшем они будут именоваться по аналогии с принятой в фотоэлектричестве терминологией режимами холостого хода и короткого замыкания.

В связи с определением (4) возникает вопрос: сводится ли при каких-либо условиях это определение к (1)? Хотя термоэлектрический ток определяется градиентами φ и T_e, и, казалось бы, возникает необходимость в нахождении пространственных распределений и электронной температуры, и электрохимического потенциала φ, на самом деле, так как $\oint \varphi dl = 0$, для определения термоэдс информация о распределении φ не требуется. Это обстоятельство в свою очередь приводит к тому, что понятие термоэлектрического поля (2) в данной постановке лишено какого-либо физического содержания.

Задача о нахождении T_e при протекании электрического тока вдоль энергетической неоднородности решалась в работах [3–5]. В [3, 4] электрический ток вызывался внешним источником, сам образец контактировал с термостатами (температура T_0). В работе [5] распределение электронной температуры определялось в замкнутом на внешнюю нагрузку полупроводнике, контактирующем с холодильником и нагревателем, причем контакт предполагался идеальным (изотермический контакт).

Целью настоящей работы является вычисление термоэдс, а значит, нахождение температурных полей неравновесных электронов и фононов изотропного полупроводника конечных размеров, имеющего форму параллелепипеда, торцевые поверхности которого при $x = \mp a$ контактируют с термостатами при температурах T_1 и T_2 ($T_1 > T_2$), а боковые грани адиабатически изолированы для всех подсистем квазичастиц. Образец замкнут на металлическое внешнее сопротивление R_m длиной $2b$, так что в цепи протекает термоток j. Считается, что граничные условия (ГУ) для электронной и фононной подсистем удовлетворяют наиболее общим ГУ теплопроводности [6] (ГУ второго рода):

$$\tilde{\Pi} j - \varkappa_e \frac{dT_e}{dx}\bigg|_{x=\pm a} = \eta_e (T_e - T_{2,1})|_{x=\pm a}, \tag{5}$$

$$-\varkappa_p \frac{dT_p}{dx}\bigg|_{x=\pm a} = \eta_p (T_p - T_{2,1})|_{x=\pm a}. \tag{6}$$

Здесь $\varkappa_e$, $\varkappa_p$ — электронная и фононная теплопроводности; $\tilde{\Pi} = \Pi - \Pi_s$, где Π, Π_s — объемный и поверхностный коэффициенты Пельтье; η_e, η_p — коэффициенты, определяющие эффективность теплообмена электронной и фононной подсистем с термостатами; T_p — температура фононов.

Температуры $T_{e,\,p}$ можно найти, решая уравнения баланса энергии для электронов и фононов [6], учитывающие возможность разогрева квазичастиц термотоком, протекающим в замкнутой цепи:

$$\frac{dq_e}{dx} + P(T_e - T_p) = -j\frac{d\varphi}{dx},$$

$$\frac{dq_p}{dx} - P(T_e - T_p) = 0, \tag{7}$$

где

$$q_e = -\varkappa_e \frac{dT_e}{dx} + \left[\Pi(T_e) + \frac{1}{e}\mu(T_e)\right] j, \tag{8}$$

$$q_p = -\varkappa_p \frac{dT_p}{dx}, \tag{9}$$

P — параметр, характеризующий интенсивность электрон-фононного взаимодействия.

Решение системы (5) в приближении, линейном по величине $t = (T_1 - T_2)/T^*$ ($T^* = (T_1 + T_2)/2$), имеет следующий вид:

$$T_{e,p} = T^* - \frac{\Delta T}{2} \times$$
$$\times \left\{\frac{x}{a} - Z^{-1}\left[(1 + \xi_e \operatorname{th} ak + \delta(1 + \xi_p \operatorname{th} ak))\frac{x}{a} - \gamma_{e,p}(\xi_e - \xi_p)\frac{\operatorname{sh} kx}{\operatorname{ch} ak}\right]\right\} +$$
$$+ \frac{a\tilde{\Pi}}{\varkappa_e} jZ^{-1}\left[\delta(1 + \xi_p \operatorname{th} ak)\frac{x}{a} + \gamma_{e,p}(1 + \xi_p ak)\frac{\operatorname{sh} kx}{ak \operatorname{ch} ak}\right].$$

Здесь

$$Z = (1 + \xi_e \operatorname{th} ak)(1 + \xi_p ak) + \delta(1 + \xi_p \operatorname{th} ak)(1 + \xi_e ak);$$
$$\Delta T = T_1 - T_2;\quad \xi_{e,p} = \eta_{e,p}/(\varkappa_{e,p} k);\quad k = \sqrt{k_e^2 + k_p^2};\quad k_{e,p} = P/\varkappa_{e,p};$$
$$\delta = (k_p/k_e)^2 = \varkappa_e/\varkappa_p;\quad \gamma_e = 1,\quad \gamma_p = -\delta. \tag{10}$$

Несмотря на то что в линейном по t приближении слагаемым $j\,(d\varphi/dx)$ в уравнении (7) можно пренебречь, решение (10) при $j \neq 0$ (замкнутая цепь) не совпадает с соответствующим выражением, приведенным в [6].

Для определения тока j воспользуемся законом Кирхгофа (4). Если пренебречь величиной α на металлическом участке цепи, интегрирование по замкнутому контуру, включая контакты, сводится к

$$jR = -\left(\lim_{\Delta\to 0}\int_{-a-\Delta}^{-a+\Delta}\alpha\frac{dT_e}{dx}dx + \int_{-a}^{a}\alpha\frac{dT_e}{dx}dx + \lim_{\Delta\to 0}\int_{a-\Delta}^{a+\Delta}\alpha\frac{dT_e}{dx}dx\right) =$$
$$= -\left[\alpha_s(T_e|_{x=-a} - T_1) + \alpha_s(T_2 - T_e|_{x=+a}) + \alpha(T_2 - T_1)\right], \tag{11}$$

где $\alpha_s = \lim\limits_{\Delta\to 0}\bar{\alpha}_k$ — коэффициент дифференциальной поверхностной термоэдс, $\bar{\alpha}_k$ — среднее значение коэффициента термоэдс в контакте между полупроводником и металлом;[1] $R = R_0 + R_m$; $R_0 = 2a/\sigma + 2/\sigma_s$ — сопротивление полупроводникового образца, σ — его электропроводность, σ_s — поверхностная проводимость; $R_m = 2b/\sigma_m$, σ_m — проводимость металлического участка цепи.

Объединяя формулы (10), (11), получаем выражение для плотности тока:

$$j = \frac{(1-\beta)\alpha_s + \beta\alpha}{R + R_\Pi}\Delta T, \tag{12}$$

где $R_\Pi = 2a\gamma(\alpha + \alpha_s)\tilde{\Pi}/\varkappa_e$ естественно назвать сопротивлением Пельтье,

$$\beta = 1 - Z^{-1}\left[1 + \xi_e \operatorname{th} ak + \delta(1 + \xi_p \operatorname{th} ak) - (\xi_e - \xi_p)\operatorname{th} ak\right], \tag{13}$$

[1] В данной работе, как и в [6], все поверхностные характеристики вводятся феноменологически.

$$\gamma = Z^{-1}\,[\delta\,(1+\xi_p\,\mathrm{th}\,ak) + (1+\xi_p ak)\,\mathrm{th}\,ak/ak\,]. \tag{14}$$

Как мы уже указывали, понятие термополя лишено физического смысла. Поэтому представляет интерес измеряемая величина термоэдс, которую можно представить как [см. (4)]

$$\mathscr{E} = jR = [(1-\beta)\,\alpha_s + \beta\alpha\,]\,\frac{R}{R+R_{\Pi}}\,\Delta T. \tag{15}$$

Из выражения (15) видно, что при фиксированной внешней нагрузке термоэдс в цепи определяется совместным вкладом объемного и поверхностного коэффициентов термоэдс. Их относительные доли зависят от коэффициента β. Кроме того, как термоток [см. (12)], так и термоэдс существенно зависят от сопротивления R_{Π}, пропорционального коэффициенту γ.

Так как для большинства невырожденных полупроводников $\varkappa_p/\varkappa_e \gg 1$ [7], $k \simeq k_e = \sqrt{P/\varkappa_e} \sim \sqrt{\nu\bar{\bar{\nu}}}/v = \bar{l}^{-1}$ ($\bar{l}$ — объемная длина остывания электронов [8]; ν, $\bar{\nu}$ — объемные частоты релаксации импульса и энергии носителей тока, v — тепловая скорость). Записав равенство $\eta_e/\varkappa_e = a/\bar{l}_s^2$ [9] ($\bar{l}_s$ — поверхностная длина остывания, т. е. диффузионная длина релаксации энергии электронов при взаимодействии с поверхностными рассеивателями), коэффициент ξ_e можно выразить через наглядные объемные и поверхностные характеристики: $\xi_e = (\bar{l}/a)\,(a/\bar{l}_s)^2 = (s/v)\sqrt{\nu/\bar{\bar{\nu}}}$, где s — скорость поверхностной релаксации энергии [9]. Так как при квазиупругих взаимодействиях $\nu \gg \bar{\nu}$, а $0 < s \leq v$ [10], при изотермических ГУ $\xi_e \to \infty$, при адиабатических ГУ $\xi_e \to 0$. Аналогичный смысл имеет и коэффициент ξ_p.

Обращаясь к (13), можно видеть, что при изотермических контактах полупроводникового образца с термостатами ($T_e\,|_{x=-a} = T_1$, $T_e|_{x=a} = T_2$) коэффициент $\beta = 1$, при адиабатических ГУ ($T_e|_{x=-a} = T_e|_{x=a} = T^*$) $\beta = 0$. Ясно, что в первом случае температура в самом контакте постоянная, поэтому термоэдс генерируется в объеме образца; во втором — берега контактов находятся при разных температурах, что и приводит к возникновению поверхностных термоэдс.

Как следует из выражения (13), при неизменной скорости $s \neq 0$ эффективность теплообмена газа квазичастиц с термостатами изменяется в зависимости от соотношения длины образца $2a$ и объемной длины релаксации энергии $\bar{l}$. «Достаточно адиабатический» контакт (при малой скорости поверхностной релаксации энергии) может стать «эффективно изотермическим» при возрастании величины $ak = a/\bar{l}$ (и наоборот). Соответственно изменятся и вклады поверхностной и объемной термоэдс. Так как и α, и α_s являются постоянными величинами (при неизменных объемных и поверхностных свойствах), общая величина термоэдс может меняться в зависимости от длины образца. К сожалению, экспериментальные данные о поверхностных характеристиках отсутствуют (за исключением величины η_e [11, 12]), поэтому сравнительный количественный анализ провести не удается.

Перейдем к анализу коэффициента γ, при этом представляется разумным рассмотреть два предельных случая: массивного и субмикронного полупроводника. В первом из них ($ak = a/\bar{l} \gg 1$)

$$\gamma = \frac{\delta\,(1+\xi_p) + \xi_p + (ak)^{-1}}{(1+\xi_e)\,(1+\xi_p ak) + \delta\,(1+\xi_p)\,(1+\xi_e ak)}. \tag{16}$$

Если $\delta \ll 1$ (в Ge $\delta = 10^{-5}$, в Bi_2Te_3 $\delta = 0.2$ [7]), то

$$\gamma = [ak\,(1+\xi_e)\,]^{-1}. \tag{17}$$

Наличие малого множителя $(ak)^{-1}$ приводит к тому, что в массивных полупроводниках $\gamma << 1$, в результате чего мало и сопротивление $R_П$.

В субмикронных полупроводниках $(ak = a/\bar{l} << 1)$

$$\gamma = (1 + \xi_e ak)^{-1}. \tag{18}$$

Из (18) следует, что коэффициент γ, а значит, и величина $R_П$ определяются исключительно ГУ для электронов. При изотермических тепловых контактах $\gamma = 0$, при адиабатических $\gamma = 1$. Таким образом, в отличие от массивных в субмикронных полупроводниках учет сопротивления Пельтье актуален.

Нетрудно понять его физическую природу. Обычно эффект Пельтье формулируется для тепла, выделяющегося или поглощающегося на стыках разнородных проводников при протекании электрического тока, вызванного внешней ЭДС. В рассматриваемом нами случае этот эффект проявляется в замкнутой термоэлектрической цепи и обусловлен энергетической неоднородностью электронного газа. Поэтому, согласно принципу Ле-Шателье, термоэлектрический ток будет иметь такое направление, которое стремилось бы уменьшить разность температур $\Delta T_e = T_e|_{x=-a} - T_e|_{x=a}$. Это возможно при выделении тепла Пельтье на холодном спае и его поглощении на горячем. В результате уменьшения ΔT_e уменьшается величина тока, что при постоянной разности ΔT можно расценивать как появление в цепи некоторого дополнительного сопротивления, которое и составляет суть сопротивления Пельтье.

Если контакт изотермический, то поглощение и выделение тепла происходят при постоянной температуре, что приводит к неизменности ΔT_e, а значит, $R_П = 0$. При неизотермических контактах возникают описанные выше процессы, и сопротивление Пельтье возрастает.

Возвращаясь к выражению (10) для температур и подставляя в это выражение (12), получаем окончательное выражение для температур $T_{e,\,p}$:

$$T_{e,p} = T^* - \frac{\Delta T}{2}\left\{\frac{x}{a} - Z^{-1}\left[(1 + \xi_e \operatorname{th} ak + \delta(1+\lambda)(1 + \xi_p \operatorname{th} ak))\frac{x}{a} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - \gamma_{e,p}(\xi_e^* - \xi_p)\frac{\operatorname{sh} kx}{\operatorname{ch} ak}\right]\right\}. \tag{19}$$

Здесь

$$\lambda = \frac{2a\tilde{\Pi}}{\varkappa_e}\frac{(1-\beta)\alpha_s + \beta\alpha}{R + R_П}; \quad \xi_e^* = \xi_e - \lambda(ak)^{-1}(1 + \xi_p ak) \equiv \eta_e^*/(\varkappa_e k);$$
$$\eta_e^* = \eta_e - 2\tilde{\Pi}\lambda(1 + \xi_p ak).$$

Величина η_e^* определяет эффективное значение коэффициента, задающего интенсивность теплообмена электронов с термостатами. Заметим, что она параметрически зависит от сопротивления внешней нагрузки.

В разомкнутой цепи установившиеся температуры определяются исключительно величинами ξ_e и ξ_p. В замкнутой цепи эти температурные распределения видоизменяются, во-первых, за счет дополнительного потока тепла, связанного с переносом энергии током частиц, и во-вторых, проявлением эффекта Пельтье. Формально это выражается в замене коэффициента ξ_e на ξ_e^*. В режиме холостого хода $\lambda = 0$ и $\xi_e^* = \xi_e$. Для короткозамкнутой цепи

$$\lambda = \frac{\tilde{\Pi}\,[(1-\beta)\alpha_s + \beta\alpha]}{LT\,[1 + \sigma/a\sigma_s + \gamma\tilde{\Pi}(\alpha + \alpha_s)LT^*]}, \tag{2}$$

где L — число Лорентца.

В массивных полупроводниках ($\gamma \to 0$) сопротивлением Пельтье можно пренебречь, и величина λ зависит от соотношения между объемной и поверхностной проводимостями образца. При $\sigma / a\sigma_s \to \infty$ $\lambda = 0$; при $\sigma / a\sigma_s \to 0$

$$\lambda = \widetilde{\Pi} \; (LT)^{-1} [(1 - \beta)\alpha_s + \beta\alpha]. \tag{21}$$

Случай большой поверхностной проводимости реализуется скорее всего при изотермических контактах. В этой ситуации следует предположить, что величина поверхностной теплопроводности велика, поэтому, допустив выполнение закона Видемана—Франца в пограничных слоях, следует заключить, что в них велика и σ_s [6].

В субмикронных образцах при изотермических условиях ($\gamma = 0$) величина λ определяется выражением (20). При общих ГУ λ зависит от соотношений между объемными и поверхностными сопротивлениями, а также от сопротивления Пельтье.

Заметим, что, как видно из (20), наличие термотока (даже в пренебрежении джоулевым разогревом) деформирует температурные распределения, имеющие место при условии его отсутствия, причем эта деформация наиболее существенна при низких температурах.

Известно [6], что при наличии двух энергетически взаимодействующих подсистем квазичастиц температурные распределения могут отвечать либо однотемпературной, либо двухтемпературной модели. Однотемпературная модель реализуется при $\xi_e = \xi_p$, когда $T_e = T_p$. Для замкнутой цепи это условие сводится к равенству $\xi_e^* = \xi_p$ [см. (18)]. Заметим, что оно может иметь место лишь при какой-либо фиксированной внешней нагрузке. Изменив ее, мы одновременно нарушаем и указанное соотношение. Поэтому при неизменных параметрах фононной подсистемы однотемпературная модель в замкнутой термоэлектрической цепи, строго говоря, не реализуется.

В заключение обсудим вопрос о падении напряжения. Как указывалось в [2], падение напряжения может быть введено корректно только в том случае, когда в замкнутой цепи имеется участок с равновесными концентрациями и постоянной температурой. Если термоэлемент замкнут на нагрузочное сопротивление, удовлетворяющее указанным требованиям, то

$$u = jR_m. \tag{22}$$

Подставляя (12) в (22), получаем

$$u = \frac{(1-\beta)\,\alpha_s + \beta\alpha}{R_0 + R_m + R_\Pi} R_m \Delta T. \tag{23}$$

В связи с выражением (23) заметим, что вычисление падения напряжения по формуле, аналогичной (1), вообще говоря, некорректно.

Формулы (12) и (23) в параметрическом виде задают вольт-амперную характеристику (ВАХ) термоэлемента. Исключая из них R_m, находим

$$j = \frac{[(1-\beta)\,\alpha_s + \beta\alpha\,]\,\Delta T - u}{R_0 + R_\Pi}. \tag{24}$$

В линейном приближении ($t \ll 1$) формула (24) является наиболее общим выражением для ВАХ термоэлемента произвольной длины и общих тепловых ГУ. Она содержит информацию как о режиме холостого хода, так и о режиме короткого замыкания.

Обратим внимание на аналогию между ВАХ термо- и фотоэлемента [13], свойственную любой ВАХ цепи, содержащей неравновесный элемент, генерирующий ЭДС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] А. И. Ансельм. Введение в теорию полупроводников. М. (1978).
[2] Ю. Г. Гуревич, В. Б. Юрченко. ФТП, 25, 2109 (1991).
[3] Т. С. Гредескул. ФТП, 23, 568 (1989).
[4] Т. С. Гредескул, Ю. Г. Гуревич, О. Л. Машкевич. ФТП, 23, 1895 (1989).
[5] Л. П. Булат. ФТП, 21, 1347 (1987).
[6] Ф. Г. Басс, В. С. Бочков, Ю. Г. Гуревич. Электроны и фононы в ограниченных полупроводниках. М. (1984).
[7] Б. М. Могилевский, А. Ф. Чудновский. Теплопроводность полупроводников. М. (1972).
[8] З. С. Грибников, В. И. Мельников, Т. С. Сорокина. ФТТ, 8, 3379 (1966).
[9] Ю. Г. Гуревич, Г. Н. Логвинов. ФТП, 24, 1715 (1990).
[10] Э. И. Рашба, З. С. Грибников, В. Н. Кравченко. УФН, 119, 3 (1976).
[11] А. И. Климовская, С. И. Кириллова, О. В. Снитко. ФТП, 8, 702 (1974).
[12] В. П. Зотьев, А. Ф. Кравченко, Э. М. Скок. ФТП, 6, 1377 (1972).
[13] В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. Физика полупроводников. М. (1977).

Редактор Л. В. Шаронова