

## PRÍSPEVOK K TEÓRII TERMOELEKTRICKÝCH JAVOV V NEHOMOGENNÝCH POLOVODIČOCH

BERNARD KÖNIG, Bratislava

V práci sa po odvodení potrebných vzťahov vyšetruje vplyv nehomogenity na termonapätie a tepelnú bilanciu termoelektrocy. Nehomogenita je vytvorená zmenou koncentrácie prímesí.

### ÚVOD

Hľadanie faktorov, ktoré majú vplyv na termoelektrické napätie, resp. účinnosť termoelektrov, je stále aktuálnym problémom. Určenie vplyvu nehomogenity ako ďalšieho faktoru, ktorý doteraz nebol preskúšaný, je hlavným bodom tejto práce.

Uvedený problém bolo možné riešiť len po úplnom — i keď v určitom priblížení — riešení všetkých základných vzťahov.

V 1. kap., ktorá tvorí akýsi teoretický podklad sú odvodené pomocou Lorentzovho riešenia Boltzmannovej transportnej rovnice vzťahy súvisiace najmä s termoelektrickými javmi v homogénnych a nehomogénnych materiáloch. Medzi iným je tu odvodený výraz pre teplo uvoľnené následkom prechodu prúdu nehomogénnou vzorkou, ktorá sa nachádza v teplotnom poli, výraz pre príspevok časti nehomogénnej vetve k termoelektrickému napätiu. Úplné odvodenie niektorých známych výsledkov je prevedené jednak za účelom poukázania na použité zjednodušujúce predpoklady (pretože sú často citované ako „najobecnnejšie“) jednak pre potrebu detailných výsledkov v ďalšom.

V 2. kap. je riešený vplyv nehomogenity, resp. zmeny orientácie nehomogenity vzhľadom k teplotnému poli na termonapätie a tepelnú bilanciu termoelektrov.

ODVODNENIE VZŤAHOV SÚVISIACICH S TRANSPORTNÝMI — NÁJMA TERMOELEKTRICKÝMI — JAVMI V HOMOGENNÝCH A NEHOMOGENNÝCH MATERIÁLOCH

### ELEKTRICKÁ VODIVOSŤ A ELEKTRÓNOVÁ TEPELNÁ VODIVOSŤ

Majme nehomogénny s ohľadom na koncentráciu prímesí polovodič s rovna-

kým priestorom, ktorý sa nachádza v teplotnom poli. Pre výpočet jednotlivých tokov v stacionárnom stave použijeme — niekoľko sa jedná o kvalitatívny rozbor — Lorentzovo riešenie Boltzmannovej transportnej rovnice [1]. Rozdeľovacia funkcie je potom

$$f = f_0 - v_x g = f_0 - v_x \frac{l}{v} \left( \frac{\partial f_0}{\partial x} - e E_x \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right). \quad (1)$$

$$f_0 = \{\exp[(E - E_f)/kT] + 1\}^{-1} \quad (1a)$$

kde  $l$  je stredná voľná dráha elektrónu, ktorý má rýchlosť  $v$ ,  $v_x$  resp.  $E_x$  je  $x$ -ová zložka rýchlosti, resp. intenzity elektrického poľa,  $E$  je energia elektrónu a  $E_f$  Fermiho hladina.

V ďalšom budeme predpokladať energiu elektrónu až na aditívnu konštantu v tvare

$$\epsilon = \frac{m^* v^2}{2}, \quad (1b)$$

kde  $m^*$  je efektívna hmotnosť.

To v skutočnosti platí pre blízke okolie stredu Brillouinovej zóny, resp. pre spodný okraj vodivostného pásma. V prípade neštandardných zón bol by po rozbere prevedenom napr. v [2] ďalší postup analogický. Relaxačnú dobu elektrónu budeme považovať za skládár, ktorý je funkciou jeho energie, čo je možné i v mnohých prípadoch zložitej pásovej štruktúry [3] v tvare

$$\tau = \frac{l}{v} + \frac{l_0(T) \epsilon^r}{v} \quad (1c)$$

kde  $r$  závisí od druhu mriežky a mechanizmu rozptylu elektrónov.

Hustota konvenčného elektrického prúdu v smere osi  $x$  je

$$j = -e \iiint v_x f d v_x d v_y d v_z \frac{2m^* \epsilon^3}{h^3} \quad (2)$$

kde  $2m^* \epsilon^3/h^3$  je hustota počtu stavov s ohľadom na dve možné orientácie spinu elektrónu v 6-rozmernom fázovom priestore rýchlosti a súradníc. Hustota tepelného prúdu — prenos kinetickej energie elektrónov je

$$W = \frac{m^*}{2} \iiint (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) v_x f \frac{2m^* \epsilon^3}{h^3} d v_x d v_y d v_z. \quad (3)$$

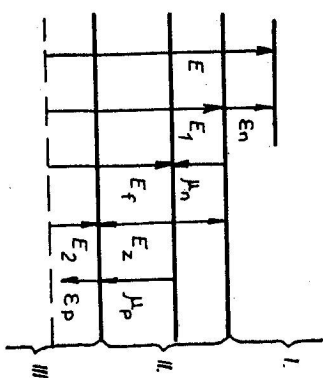
Úpravou rovnice (2) a (3) za predpokladu, že rýchlosť spôsobená vonkajším polom je voči tepelnej rýchlosti zanedbateľná a vzhľadom k malej pravde-

\*) Rozmer  $l_0(T)$  vyplýva zo vzťahu  $l = l_0(T) \epsilon^r$ , teda  $[l_0(T)] = \text{kg}^{-r} \text{m}^{1-2r} \text{s}^{2r}$ .

podobnosti obsadenia stavov s veľkou energiou, zavedením  $\mu = E_f - E_1$  a  $\epsilon = E - E_1$  (obr. 1) dostaneme

$$j = -\frac{16\pi e m^*}{3h^3} l_0(T) (r+1) (kT)^{r+1} F_r(\mu^*) \left[ \frac{d\mu}{dx} + e E_x - \frac{\mu}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{r+2}{r+1} k \frac{dT}{dx} \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} \right] \quad (4)$$

$$W = -\frac{16\pi e m^*}{3h^3} l_0(T) \left[ \left( \frac{d\mu}{dx} + e E_x - \frac{\mu}{T} \frac{dT}{dx} \right) (r+2) (kT)^{r+2} F_{r+1}(\mu^*) + \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} (r+3) (kT)^{r+3} F_{r+2}(\mu^*) \right].$$



Obr. 1. Označenie energií v pásmovom diagrame. I. vodivostné pásmo, II. zakázané pásmo, III. valenčné pásmo.

Kde boli zavedené Fermiho integrály

$$F_r(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{t^r}{1 + \exp(t - \mu^*)} dt$$

$$\text{kde } t = \frac{\epsilon}{kT} \text{ a } \mu^* = \frac{\mu}{kT}.$$

Z podmienky  $j = 0$  pre otvorený okruh plynie

$$\frac{d\mu}{dx} + e E_x - \frac{\mu}{T} \frac{dT}{dx} + \frac{r+2}{r+1} k \frac{dT}{dx} \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} = 0. \quad (5)$$

Z rovníc (5) a (6) dostaneme po úprave

$$W = -\frac{16\pi n^*}{3h^3} l_0(T)k \left[ (r+3)F_{r+2}(\mu^*) - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}(\mu^*)}{r+1} - \frac{F_r(\mu^*)}{r+1} \right] (kT)^{r+2} \frac{dT}{dx} \quad (7)$$

Porovnaním rovnice (7) s rovnicou pre vedenie tepla  $W = -\sigma \frac{dT}{dx}$  dostaneme pre tepelnú vodivosť elektrónov

$$\sigma = \frac{16\pi n^*}{3h^3} l_0(T)k \left[ (r+3)F_{r+2}(\mu^*) - \frac{(r+2)^2 F_{r+1}(\mu^*)}{r+1} - \frac{F_r(\mu^*)}{r+1} \right] (kT)^{r+2} \quad (8)$$

V otvorenom okruhu bude (myslený) elektrický prúd vytvorený elektrickým polom o intenzite  $E_x$  kompenzovaný elektrickým prúdom (mysleným) vytvoreným difúziou (následkom  $dT/dx$  a  $dn/dx$ ). Pre pôvodne homogénnu vzorku (keby  $\partial\mu/\partial x = 0$ ) dostaneme z rovnice (4) v prípade  $dT/dx = 0$  pre elektrický prúd výraz

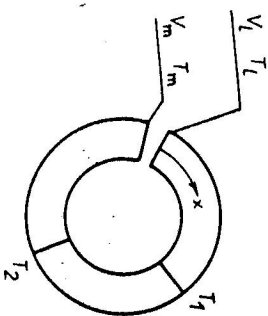
$$j = \frac{16\pi e^2 n^*}{3h^3} l_0(T)(r+1)(kT)^{r+1} F_r(\mu^*) E_x \quad (9)$$

čo porovnané s rovnicou  $j = \sigma_{el} E_x$  dáva pre elektrickú vodivosť

$$\sigma_{el} = \frac{16\pi e^2 n^*}{3h^3} l_0(T)(kT)^{r+1}(r+1) F_r(\mu^*) \quad (10)$$

#### TERMOELEKTRICKÉ NAPÄTIE

Ďalšie úvahy sa budú vzťahovať na prerušený obvod nehomogénneho polovodiča  $n$ -typu (obr. 2), ktorého dve rôzne miesta (jednorozmerný prípad) sa udržiavajú na rôznych teplotách  $T_1, T_2$ . Konce  $l, m$ , medzi ktorými budeme vyšetrovať termoelektrické napätie, majú to isté zloženie a teplotu ( $T_l = T_m$ ). Okolnosť, že elektromotorické napätie pôsobí v uzavretom okruhu termo-



Obr. 2. K výpočtu termoelektrického napätia nehomogénneho polovodiča  $n$ -typu.

článku rovná sa rozdielu potenciálov elektród otvoreného článku, umožňuje vypočítať termoelektrické napätie

$$-\int_l^m dV = \int_l^m E_x dx = V_l - V_m,$$

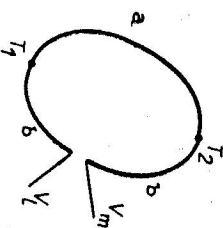
kde za  $E_x$  dosadíme z rovnice (6) odvodenú pre otvorený okruh, čo po úprave dáva

$$V_l - V_m = -\frac{1}{e} \int_l^m \left( k \frac{r+2 F_{r+1}(\mu^*)}{r+1 F_r(\mu^*)} - \frac{\mu}{T} \right) dT = -\frac{1}{e} \int_l^m \frac{\beta n}{T} dT = \frac{1}{e} \int_l^m T \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta n}{T} \right) dx. \quad (11)$$

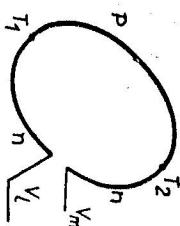
Rovnicu (11) možno písať podľa obr. 3 v tvare

$$V_l - V_m = -\frac{1}{e} \int_{1,a,2,b,1} \frac{\beta_n}{T} dT = -\frac{1}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta_{na}}{T} dT - \frac{1}{e} \int_{T_2}^{T_1} \frac{\beta_{nb}}{T} dT = -\frac{1}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta_{na} - \beta_{nb}}{T} dT. \quad (11a)$$

Teda výsledné termoelektrické napätie uzavretého okruhu nehomogénnej vzorky určitého ( $m$ ) typu rovná sa rozdielu príspevkov termoelektrických napätí príslušných vetiev — vetve  $a$  a  $b$ . Ako vidno z rovnice (11) resp. (11a) nuluové termoelektrické napätie bude len v prípade nehomogénneho okruhu, na ktorom bude teplotný spád. Pri tvorbe integrálu v rovnici (11), resp. (11a)



Obr. 3. K výpočtu termoelektrického napätia článku skladajúceho sa z dvoch nehomogénnych vetiev  $n$ -typu.



Obr. 4. K výpočtu termoelektrického napätia obvodu skladajúceho sa z nehomogénnych  $n$ - $p$ -vetiev.

v prípade homogénnej vzorky sa budú totiž jednotlivé príspevky odpovedajúce stúpaniu a klesaniu teploty v tých istých teplotných intervaloch rušiť, nakoľko integrand je u homogénnej vzorky len funkcia teploty.

U nehomogénnej vzorky konštantnej teploty bude  $dT = 0$ , teda rovnice (11) a (11a) budú rovné nule, resp. pri  $T = \text{konšt.}$  krivkovým integrálom úplného diferenciálu.

V súvislosti s dosiahnutými výsledkami by som poukázal na niektoré nedopatrenia vyskytujúce sa v často citovanej práci [4]. V odstavci *Rozbor rovnice pre termoelektrické napätie* uvedenej práce sa totiž neberie do úvahy tepelná závislosť výrazu  $\epsilon_i/T$  (čo odpovedá nášmu výrazu  $\beta_i/T$ ) v oblasti medzi bodmi 2 a 3 a to ako v obrázku 5 a ob. 6a, tak i pri integrovaní podľa rovnice (26) a (27) čo vedie v oboch prípadoch k nesprávnym výsledkom.

Pri odvodzovaní príslušných vzťahov pre polovodič  $p$ -typu bude postup analogický s tým rozdielom, že za náboj treba dosadiť  $+e$ , a  $\mu$  bude chemický potenciál pre diery, resp.  $m^*$  efektívna hmotnosť diery.

Pre uzavretý obvod skladajúci sa z  $n$  a  $p$  vetiev, obr. 4, bude potom

$$V_m - V_l = \int_{T_2}^{T_1} \frac{1}{e} \frac{\beta_p + \beta_n}{T} dT = \alpha_s \Delta T. \quad (12)$$

V takomto usporiadaní bude výsledné termoelektrické napätie rovné súčtu príspevkov oboch vetví.

#### VZŤAHY PRE TEPLU UVOLENENÉ NÁSLEDKOM PRECHODU PRÚDU NEHOMOGENNOU VZORKOU V PRÍTOMNOSTI TEPLOTNÉHO SPADU. THOMSONOV A PELTIEROV JAV AKO ZVLÁŠTNE PRÍPADY

Uvažujme obvod nehomogénneho polovíča  $n$ -typu konštantného prierezu, ktorý je popísaný na začiatku (obr. 2) s tým rozdielom, že v miestach  $l$  a  $m$  je pripojená batéria B (obr. 5), teda uzavretý obvod, v ktorom je elektrický a tepelný tok. Za stacionárneho stavu bude množstvo tepla uvoľnené za jednotku času v jednotkovom objeme

$$q = jE - \text{div}(\lambda_m \text{grad } T) - \text{div } W, \quad (13)$$

kde  $\lambda_m$  je tepelná vodivosť mriežky.

V jednorozmernom prípade prejde rovnica (13) na

$$q = jE - \frac{\partial W}{\partial x} - \frac{d}{dx} \left( \lambda_m \frac{dT}{dx} \right). \quad (13a)$$

Z rovnice (4) a (5) s ohľadom na rovnicu (8) dostaneme

$$W = -\frac{j}{e} \frac{r+2}{r+1} kT \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \alpha_i \frac{dT}{dx}. \quad (14)$$

Rovnica (14) vyjadruje — na rozdiel od rovnice (7'), ktorá sa vzťahuje na otvorený okruh — tepelný tok sprostredkovaný elektrónmi v uzavretom okruhu za prítomnosti elektrického prúdu. Z rovnice (4) s ohľadom na rovnicu (10) dostaneme

$$E = -\frac{j}{\alpha_{el}} - \frac{1}{e} T \frac{d}{dx} \left( \frac{\mu}{T} \right) - \frac{1}{e} \frac{1}{T} \frac{r+2}{r+1} kT \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} \frac{dT}{dx}. \quad (15)$$

Dosadením rovnice (14) a (15) do (13a) dostaneme po úprave

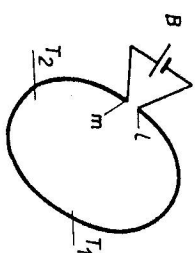
$$q = \frac{j^2}{\alpha_{el}} + \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) + \frac{j}{e} T \frac{d}{dx} \left( \frac{r+2}{r+1} kT \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} \frac{1}{T} - \frac{\mu}{T} \right) \quad (16)$$

kde bol použitý vzťah  $\lambda = \lambda_m + \alpha_k$ .

Tretí člen pravej strany rovnice (16), úmerný  $j$ , je teplo uvoľnené následkom zmeny  $\mu$  a  $T$  a mení svoje znamienko pri zmene smeru elektrického prúdu. Tento tretí člen — v ďalšom ho budeme označovať symbolom  $q$  — zahŕňa ako Peltierovo teplo — kedy  $dT/dx = 0$  a  $d\mu/dx \neq 0$  — tak Thomsonovo teplo, kedy  $\partial\mu/\partial x = 0$  a  $dT/dx \neq 0$ . Teda teplo uvoľnené v elemente nehomogénneho polovíča jednotkového prierezu o dĺžke  $dx$  za jednotku času odpovedajúce poslednému členu rovnice (16) je

$$dq_j = \frac{j}{e} T \frac{d}{dx} \frac{1}{T} \left( \frac{r+2}{r+1} kT \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \mu \right) dx = \frac{j}{e} T \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta_n}{T} \right) dx. \quad (17)$$

Pre uzavretý okruh  $n$ -typu platí zrejme



Obr. 5. K výpočtu tepla uvoľneného následkom prúdu nehomogénnou vzorkou  $n$ -typu v prítomnosti teplotného spádu.



Obr. 6. K výpočtu tepla uvoľneného následkom prechodu prúdu obvodom skladajúcim sa z nehomogénnych  $n$ - a  $p$ -vetiev v prítomnosti teplotného spádu.

$$\oint \phi dg_j = \oint j \frac{T}{e} \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta_n}{T} \right) dx = j \oint K_n dx, \quad (17a)$$

kde bolo zavedené  $K_n = \frac{T}{e} \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta_n}{T} \right) dx$  analogicky

$$K_p = - \frac{T}{e} \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta_p}{T} \right) dx.$$

V prípade nespojitých zmien, napr. pri styku dvoch polovodičov  $n$ -typu nadobudne rovnica (17) tvar

$$g_j = \frac{j}{e} T \left( \frac{\beta_{n2}}{T} - \frac{\beta_{n1}}{T} \right) = \frac{j}{e} (\beta_2 - \beta_1), \quad (18)$$

kde prúd má v mieste styku smer od vzorky 1 ku vzorke 2. Pri styku vzoriek  $n$ - a  $p$ -typu bude

$$g_j = - \frac{j}{e} (\beta_{n1} + \beta_{p2}) = - j \pi n p < 0 \quad (18a)$$

a pri opačnom smere prúdu

$$g_j = \frac{j}{e} \beta_{p1} + \beta_{n2} = j p - n \pi > 0, \quad (18b)$$

nakoľko  $\beta > 0$  pretože  $r \geq 0$  a  $\mu < 0$ .

Pre uzavretý obvod s priloženou batériou skladajúci sa z  $n$  a  $p$  vetiev (obr. 6) možno písať

$$\oint \phi dg_j = \frac{j}{e} \int_{1,n,2} T \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta_n}{T} \right) dx - \frac{j}{e} T \int_{2,p,1} \frac{d}{dx} \left( \frac{\beta_p}{T} \right) dx =$$

$$= - \frac{j}{e} \int_{1,n,2} \frac{\beta_n}{T} dT + \frac{j}{e} \int_{2,p,1} \frac{\beta_p}{T} dT = \frac{j}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta_n + \beta_p}{T} dT. \quad (18c)$$

Z rovníc (18a) a (18b) je vidieť, že  $T_2 < T_1$ .

Porovnanie prípadov prislúchajúcich k obr. 4 a obr. 6 znázorňuje uplatnenie všeobecného Lancovho zákona. V prípade znázornenom na obr. 4 vzniknutý prúd sa snaží potlačiť tepelné pole, ktoré je príčinou jeho vzniku, podľa rovníc (18a) a (18b). V prípade znázornenom na obr. 6 sa prúd od priloženej batérie

snaží vytvoriť tepelné pole, ktoré by bolo príčinou prúdu opačného smeru. Z rovníc (11) a (17a) vyplýva  $K_n = K_x$ .

Uvedenému výsledku možno dať nasledovnú interpretáciu. Ak sa v elemente polovodiča následkom prechodu prúdu — napr. od príslušnej batérie — teplo uvoľňuje, teda  $K_n > 0$ , je smer príslušnej *lokálnej* intenzity (ktorá môže byť dôsledkom nehomogenity) totožný so smerom prúdu, resp. prúd tečie v danom elemente v smere klesajúceho *lokálneho* napätia. (To isté platí i naopak). V prevedených úvahách zrejme nie je intenzita elektrického poľa porovnateľná od vonkajšieho priloženého zdroja zahrnutá do lokálnej intenzity elektrického poľa. Smer prúdu je pritom daný orientáciou výsledného elektromotorického napätia, ktoré dostaneme zložením termoelektrického napätia a vonkajšieho napätia. Z rovníc (12) a (18c) ako i obr. 6 vidno, že uvoľnené teplo v obvode rovná sa súčinu prúdu — tečúcemu v obvode — a termoelektrického napätia, ktoré pôsobí proti tomuto prúdu.

## VPLYV NEHOMOGENITY

*Vplyv nehomogenity a jej orientácie vzhľadom k teplotnému poľu na termoelektrické napätie*

Vzhľadom na rovnicu (12) stačí vyšetriť vplyv nehomogenity na termoelektrické napätie napr. v  $n$ -vetve. Za účelom kvalitatívneho zhodnotenia vplyvu nehomogenity na termoelektrické napätie (v ďalšom t. n.) použijeme približenie, keď je možno položiť  $F_m(x) \approx T(m+1) \exp(x)$ . Pri  $r=0$ ,  $T=300^\circ\text{K}$ , pri  $x = \mu/kT = -1$  teda pre  $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  bude príslušná odchýlka hodnôt  $\beta$  o 5 %, nakoľko  $\beta T/\beta T = 3/3,16$ . Príspevok  $n$ -vetve k t. n. bude potom

$$V_1 - V_2 = \frac{1}{e} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\beta_n}{T} dT = \frac{k}{e} \int_{T_1}^{T_2} \left( r + 2 - \frac{\mu}{kT} \right) dT. \quad (19)$$

Okolnosť, že vzorka je nehomogénna možno vziať do úvahy zavedením  $\mu = \mu(x, T)$ . To je možné napr. pri exponenciálnom priebehu koncentrácií prímesi a takých teplotných pomeroch, že všetky prímené centrá sú prakticky ionizované ale nedochádza ešte k nežiadúcej vlastnej vodivosti. Potom možno v prvom priblížení — ak zanedbáme v rozdeľovacej funkcii (1)  $f = f_0 - v_x g$  výraz  $v_x g$  vzhľadom k  $f_0$  — pre koncentráciu nosičov písať

$$n = n_0 \exp(Kx) = 4\pi \left( \frac{2m^*}{h^2} kT \right)^{3/2} F_{1/2}(\mu^*) = 4\pi \left( \frac{2m^*}{h^2} kT \right)^{3/2} \frac{1}{2} (\pi)^{1/2} \exp(\mu^*),$$

kde  $K > 0$ , nakoľko

$$F_{1/2}(\mu^*) = T \left( \frac{3}{2} \right) \exp(\mu^*) = \frac{1}{2} (\pi)^{1/2} \exp(\mu^*),$$

z čoho

$$\exp \frac{\mu k}{T} = n_0 \left[ 4\pi \left( \frac{2m^*}{h^2} k \right)^{3/2} \frac{1}{2} (\pi)^{1/2} \right]^{-1} T^{-3/2} \exp(Kx) = \exp(a) T^{3/2} \exp(Kx). \quad (20)$$

Touto rovnicou je zavedený exponent  $a$ . Z rovnice (20) plynie

$$\frac{\mu k}{T} = a + Kx - \frac{3}{2} \ln T. \quad (20a)$$

Výraz pre  $a$  možno určiť z hodnoty  $\mu$  prislúchajúcej  $x = 0$  a teplote  $T = T_i$ , teda

$$a = \frac{\mu k_i}{T_i} + \frac{3}{2} \ln T_i \quad (21)$$

čo dosadené do (20a) dáva

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{\mu_i}{kT_i} + \frac{3}{2} \ln T_i + Kx - \frac{3}{2} \ln T \quad (22)$$

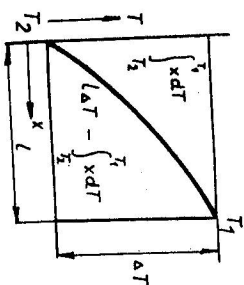
resp.

$$\mu_+ = T \mu_i / T_i - \frac{3}{2} kT \ln T / T_i + kKT x = \mu(x, T). \quad (23)$$

Pri opačnej orientácii nehomogenity vzhľadom k osi  $x$  bude zrejme  $n = n_0 \exp(K(l-x))$  z čoho

$$\mu_- = \mu_i T / T_i - \frac{3}{2} kT \ln T / T_i + kKT(l-x) = \mu((l-x), T). \quad (23a)$$

V ďalšom budeme stúpanie teploty predpokladať v smere osi  $x$ .  $\mu_+$  (resp.  $\mu_-$ ) je chemický potenciál v prípade, že koncentrácia prímiesi so stúpajúcim  $x$  rastie (resp. klesá). Dosadením rovnice (23) do rovnice (19) za predpokladu, že  $r$  možno považovať za konštantné, dostaneme



Obr. 7. K výpočtu príspevku nehomogenity k termoelektrickému napätiu.

$$(V_2 - V_1)_+ = -\frac{k}{e} (r+2) \Delta T + \frac{1}{e} \int_{T_i}^{T_1} \frac{\mu_+}{T} dT = -\frac{k}{e} \left[ \frac{\mu_i}{kT_i} + \frac{3}{2} \ln T_i - \right.$$

$$\left. - (r+2) \right] \Delta T - \frac{3}{2} \frac{k}{e} (T_1 \ln T_1 - T_i \ln T_i - T_2 \ln T_2 + T_2) + K \int_{T_i}^{T_1} x dT \quad (24)$$

a analogicky

$$(V_2 - V_1)_- = \frac{k}{e} \left[ \frac{\mu_i}{kT_i} + \frac{3}{2} \ln T_i - (r+2) \right] \Delta T - \frac{3}{2} \frac{k}{e} (T_1 \ln T_1 - T_i \ln T_i - T_2 \ln T_2 + T_2) + K \int_{T_i}^{T_1} x dT. \quad (25)$$

Nakoľko  $(V_2 - V_1) < 0$  — čo vyplýva z rozboru rovnice (19), kde  $\beta_n/T > 0$  a  $T_1 > T_2$  — budú výrazy obsahujúce  $K$  celkové t. n. v oboch prípadoch zmenšovať. Z rovníc (24), (25) a obr. 7 vidno, že pri  $K \neq 0$ ,  $dT/dx = T'(x) \neq \text{konšt.}$  bude za tých istých teplotných pomerov  $(V_2 - V_1)_- \neq (V_2 - V_1)_+$ . Pre kvantitatívne posúdenie vplyvu nehomogenity na t. n. bude vhodné zaviesť

$$\alpha_K = \frac{V_K}{\Delta T} = \frac{1}{2} \frac{k}{e} K l, \quad (26)$$

ktorého význam je zrejmy z rovníc (24), (25) a obr. 7 a porovnať ho s hodnotou  $\alpha$ . Ak do výrazu  $\alpha = k/e (r+2 - \mu_i/kT)$  dosadíme napr.  $r = 0$ ,  $\mu_i/kT = -1$  bude  $\alpha = 3k/e = 259,10^{-6} \text{ V/deg}$  a  $\alpha_K/\alpha = Kl/6$ , kde  $Kl = \ln n_{x=1}/n_{x=0}$  za predpokladu, že  $n_{x=1} = 2n_{x=0}$  bude  $Kl = \ln 2 = 0,693$ , teda zníženie t. n. nehomogénneho materiálu bude v tomto prípade asi 11 % vzhľadom k homogénemu materiálu s koncentráciou  $n = n_{x=0}$ . Ak  $dT/dx = \text{konšt.}$  bude v tomto priblížení  $(V_2 - V_1)_- = (V_2 - V_1)_+$  ako vyplýva z rovníc (24), (25) a obr. 8. Uvedený špeciálny prípad možno zovšeobecniť nasledovne. Pre nehomogennu vzorku  $n$ -typu bude  $\alpha_n = \alpha(x, T)$  potom

$$V_2 - V_1 = -\frac{1}{e} \int_2^1 \alpha(x, T) dT,$$

kde  $T = T(x)$ .

$$(V_2 - V_1)_+ = -\frac{1}{e} \int_0^2 \alpha(x, T(x)) T'(x) dx, \quad (27)$$

$$(V_2 - V_1)_- = -\frac{1}{e} \int_0^1 \alpha(l-x) T'(x) T''(x) dx. \quad (28)$$

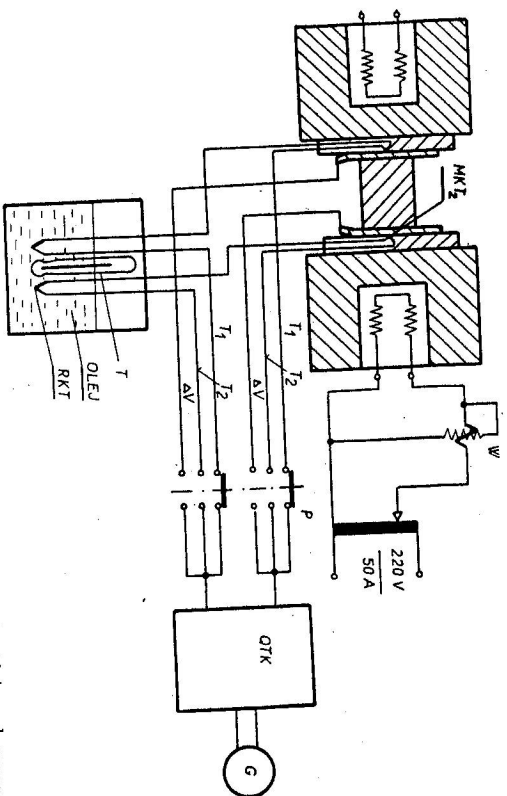
V rovniciach (27) a (28) je vzatá do úvahy odlišnosť teplotných polí (pri tých istých okrajových podmienkach) následkom rôznej orientácie nehomogenity. V tomto prípade aj pri  $T(x)_+ = T(x)_-$  a  $T'(x) = \text{konšt.}$  zrejme bude  $(V_2 - V_1)_+ \neq (V_2 - V_1)_-$ .

#### Experimentálna verifikácia vplyvu nehomogenity na termoelektrické napätie

Túto experimentálnu verifikáciu som previedol na meranie vplyvu orientácie nehomogenity vzhľadom k teplotnému poľu — teda na verifikáciu nerovnosti

$$(V_2 - V_1)_+ \neq (V_2 - V_1)_-. \quad (29)$$

Meranie som robil na nehomogénnej vzorke  $n$ -typu zhotovenej za tým účelom vo Výskumnom ústave pre práškovú metalurgiu v Šumperku zlisovaním tablietiek s vodivosťami  $\sigma = 580, 850, 900, 1050, 1250 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Ďalšie označenie vzorky: VV-75-2 až 6-N  $\alpha_1 = 160 \cdot 10^{-3} \text{ V/deg}$ . Kvalitatívne overenie priebehu vodivosti som zisťoval dvojsondovou metódou.



Obr. 8. Usporiadanie meracieho zariadenia na určenie vplyvu orientácie nehomogenity vzhľadom k teplotnému poľu na termoelektrické napätie.  
**W** — wattmeter, **G** — galvanometer, **T<sub>1</sub>**, **T<sub>2</sub>** — teploty, **T** — teplomer, **OTK** — kompenzátor, **P** — trojpolový prepínač,  $\Delta V$  — termonapätie, **RKT<sub>2</sub>** — referenčný koniec termoelektrody, **MKT** — menší koniec termoelektrody o teplote **T<sub>2</sub>**.

Usporiadanie meracieho zariadenia (obr. 8) dovoľovalo pri inak nezmenených pomeroch ohrievať jeden alebo druhý koniec vzorky tým istým dodaným výkonom, aby bol zaradený pokiaľ možno ten istý teplotný priebeh v oboch prípadoch. Pomocou niekoľkokrát opakovaného priebežného merania oboch teplôt a príslušného t. n. boli pre oba prípady získané série údajov [tab. 1], z ktorých bolo možno jednoznačne vidieť, že pri  $T_{1+} = T_{1-}$  a  $T_{2+} = T_{2-}$  bolo  $(V_1 - V_2)_+ > (V_1 - V_2)_-$  a pri  $T_{2+} < T_{2-} < T_{1+} < T_{1-}$  bolo  $(V_1 - V_2)_+ \geq (V_1 - V_2)_-$ .

Tabuľka 1

Výťah z nameraných hodnôt termonapätí  $(V_1 - V_2)_+$ , resp.  $(V_1 - V_2)_-$  v prípade, že koncentrácia prinesie so stúpajúcou teplotou vo vzorke rastie, resp. klesá. Termonapätie vzorky ako i hodnota termonapätí  $V_{T1}$ , resp.  $V_{T2}$  merané termoelektrodami Cu-Ko príslušnej krajiny teplotám  $T_1$ , resp.  $T_2$  sú uvedené v mV.

| $(V_1 - V_2)_+$ | $V_{T1+}$ | $V_{T2+}$ | $(V_1 - V_2)_-$ | $V_{T1-}$ | $V_{T2-}$ |
|-----------------|-----------|-----------|-----------------|-----------|-----------|
| 39,25           | 8,68      | 0,285     | 39,05           | 8,7       | 0,24      |
| 39,7            | 8,8       | 0,295     | 39,4            | 8,8       | 0,25      |
| 41,3            | 9,15      | 0,345     | 40,6            | 9,15      | 0,305     |
| 41,5            | 0,2       | 0,35      | 40,85           | 9,4       | 0,31      |
| 41,8            | 9,25      | 0,36      | 41,1            | 9,28      | 0,33      |
| 42,1            | 9,3       | 0,37      | 41,2            | 9,32      | 0,34      |
| 42,2            | 9,35      | 0,37      | 41,3            | 9,36      | 0,345     |
| 42,35           | 9,38      | 0,38      | 41,5            | 9,39      | 0,36      |
| 42,55           | 9,4       | 0,385     | 41,6            | 9,45      | 0,365     |
| 42,85           | 9,49      | 0,405     | 41,7            | 9,48      | 0,38      |
| 43,00           | 9,55      | 0,415     | 41,8            | 9,5       | 0,385     |
| 43,15           | 9,58      | 0,43      | 41,85           | 9,52      | 0,385     |
|                 |           |           | 41,95           | 9,55      | 0,39      |
|                 |           |           | 42,00           | 9,58      | 0,4       |
|                 |           |           | 42,1            | 9,6       | 0,41      |
|                 |           |           | 42,2            | 9,65      | 0,415     |
|                 |           |           | 42,35           | 9,7       | 0,435     |
| 43,35           | 9,65      | 0,445     | 42,45           | 9,73      | 0,44      |
| 43,55           | 9,68      | 0,45      | 42,5            | 9,75      | 0,445     |
| 43,8            | 9,75      | 0,47      | 42,6            | 9,78      | 0,45      |
| 44,45           | 9,93      | 0,53      | 42,65           | 9,8       | 0,45      |
|                 |           |           | 42,7            | 9,83      | 0,46      |
|                 |           |           | 42,8            | 9,85      | 0,47      |
|                 |           |           | 42,85           | 9,87      | 0,48      |
|                 |           |           | 42,9            | 9,89      | 0,49      |
|                 |           |           | 43,7            | 10,15     | 0,5       |
|                 |           |           | 44,05           | 10,25     | 0,56      |
| 45,00           | 10,1      | 0,58      | 44,2            | 10,265    | 0,57      |
| 45,1            | 10,13     | 0,595     | 44,45           | 10,36     | 0,58      |
|                 |           |           | 44,6            | 10,4      | 0,584     |
|                 |           |           | 44,8            | 10,47     | 0,59      |
| 45,30           | 10,21     | 0,63      | 45,30           | 10,62     | 0,62      |



Ak je nehomogenita orientovaná vzhľadom k teplotnému poľu tak, že konice vzorky s väčším špecifickým elektrickým odporom ( $\varrho$ ) je na teplejšom konci dalo by sa očakávať — ak odhládame od prípadného zmenšenia špecifického elektrického odporu následkom vyššej teploty — že sa tým zníži hodnota  $dT/dx$  následkom uvoľneného Jouleovho tepla viac než pri opačnej orientácii. V oboch prípadoch bude však treba v celkovej tepelnej bilancií vziať do úvahy i príslušné Peltierovo teplo pohtené na teplejšom konci.

Výšetíme teplotné pole nehomogénnej vzorky s konštantným prierezom  $S$  v pomeroch, ktoré sú blízke pomerom pracujúceho termočlánku, teda konce vzorky sa udžujú na konštantných teplotách a povrch vzorky je ideálne tepelne izolovaný. Príslušná jednorozmerná diferenciálna rovnica vyplýva zo zákona o zachovaní energie v ľubovoľnom elemente vzorky o dĺžke  $dx$

$$S \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) dx + S w dx = c(x) s(x) S dx \frac{dT}{dx}, \quad (30)$$

kde  $\lambda$  je tepelná vodivosť,  $w$  tepelná výdatnosť zdrojov,  $c(x)$  a  $s(x)$  je špecifické teplo, resp. špec. hmota vzorky a  $\tau$  znamená čas.

V ustálenom stave, kedy  $\frac{dT}{dx} = 0$ , bude rovnica (30) mať tvar

$$S \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) dx + S w dx = 0. \quad (30a)$$

Rovnica (30a) s ohľadom na rovnicu (17) prejde pre nedeenerovaný plyn,

kedy  $\frac{\beta_n}{T_k} = r + 2 - \frac{\mu_n}{kT}$ , na tvar

$$S \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) dx + \frac{S_j}{e} T \frac{d}{dx} \left( r + 2 - \frac{\mu_n}{T_k} \right) k dx + \frac{J^2 \varrho}{S} dx = 0 \quad (30b)$$

a za predpokladu  $\lambda = \text{konšt.}$  vzhľadom na rovnicu (23) na

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{j}{\lambda} \frac{k}{e} \frac{3}{2} \frac{dT}{dx} - \frac{j}{\lambda} \frac{k}{e} K T = -\frac{j^2}{\lambda} \varrho_+. \quad (31_+)$$

Rovnica (30b) prejde vzhľadom na rovnicu (23a) na

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{j}{\lambda} \frac{k}{e} \frac{3}{2} \frac{dT}{dx} + \frac{j}{\lambda} \frac{k}{e} K T = -\frac{j^2}{\lambda} \varrho_-, \quad (31_-)$$

kde  $\varrho_+$  resp.  $\varrho_-$  je výraz pre mený elektrický odpor v prípade, že koncentrácia

prímiesi s rastúcim  $x$  stúpa, resp. klesá. Vzhľadom na rovnicu (10) a rovnicu (23)

resp. (23a) bude pre nedeenerovaný plyn

$$\varrho_+ \sim \exp - (\mu_l/kT_l + \frac{3}{2} \ln T_l + Kx - \frac{3}{2} \ln T) \quad (32_+)$$

$$\varrho_- \sim \exp - (\mu_l/kT_l + \frac{3}{2} \ln T_l + K(l-x) - \frac{3}{2} \ln T) \quad (32_-)$$

$$\text{teda } \varrho_+ = \varrho_- \exp [K(l-2x)]. \quad (33)$$

Vzhľadom na rovnicu (9) možno písať

$$\varrho_+ = C_+(T) \exp (-Kx) \quad (34_+)$$

$$\varrho_- = C_-(T) \exp (Kx). \quad (34_-)$$

Vzťah medzi  $C_+$  a  $C_-$ , ktoré závisia už len od teploty, dostaneme z podmienky

$$\frac{\varrho_-}{\varrho_+} \Big|_{x=1/2} = 1 = \frac{C_-(T)}{C_+(T)} \exp (Kl)$$

$$\text{z čoho} \quad C_+(T) = C_-(T) \exp (Kl), \quad (35)$$

kde  $C_-(T)$  je zrejme minimálna hodnota špecifického elektrického odporu nehomogénnej vzorky pri udanej teplote. Vzhľadom na rovnice (34<sub>+</sub>), (34<sub>-</sub>) a (35) možno rovnice (31<sub>+</sub>) a (31<sub>-</sub>) písať jednotne v tvare

$$\frac{d^2 T}{dx^2} + \frac{j}{\lambda} \frac{k}{e} \frac{3}{2} \frac{dT}{dx} \pm K \frac{j}{\lambda} \frac{k}{e} T = -\frac{j^2}{\lambda} C_{\pm}(T) \exp \mp (Kx) \quad (36_{\pm})$$

Ak zanedbáme v rovnici (36<sub>±</sub>) teplotnú závislosť  $C_{\pm}(T)$ , resp.  $C_+(T)$  zväčší sa hodnota rozdielu  $(dT/dx)_+ - (dT/dx)_- = \Delta dT/dx$  vzhľadom ku skutočnej hodnote príslušného rozdielu.

V prípade  $j = 0,5 \text{ A cm}^{-2}$ ,  $l = 2 \text{ cm}$ ,  $\lambda = 0,02 \text{ W cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ ,  $C_- = 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ ,  $T_1 = 300^\circ \text{K}$  a  $T_2 = 400^\circ \text{K}$ , dáva riešenie rovnice (36<sub>±</sub>)

$$\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=l} = 50,36 \text{ deg cm}^{-1}; \quad \left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=l} = 48,48 \text{ deg cm}^{-1}.$$

Zmenšenie tepelného toku vyjadrené v percentách celkového tepelného toku je

$$\frac{\Delta dT/dx}{dT/dx} \frac{1,88}{50} 100 = 3,76 \%$$

Peltierovo teplo pohtené na teplejšom konci možno pre obe orientácie nehomogenity vzhľadom k teplotnému poľu vypočítať z rovnice (18a). Za predpokladu, že  $\beta_n = \beta_p$  a  $r = 0$  bude podľa rovnice (18) v nedeenerovanom prípade



$q_J = -2J(2kT - \mu)/e$ . Rozdiel Peltierovho tepla pohľadeného na teplejšom konci pre rôzne orientácie nehomogenity bude

$$\Delta q_J = -(q_{J-} - q_{J+}) = 2J(-\mu_- - \mu_+)/e.$$

Podľa rovníc (23) a (23a) bude

$$\mu_+ - \mu_- = kKT^L,$$

čo pre uvedené pomery dáva  $q_J = 2J \frac{k}{e} T K l = 1A 8,63 \cdot 10^{-5} V \text{ deg}^{-1} \times$   
 $\times 400 \text{ deg } 1,6 = 0,0552 W$ .

Vyjadrené v percentách celkového tepleného toku, (ktorého hodnota v  $n$  i  $p$  vetve je

$$2A \frac{dT}{dx} S = 2 \cdot 0,02 W \text{ cm}^{-1} \text{ deg}^{-1} 50 \text{ deg cm}^{-1} 1 \text{ cm}^2 = 2 W) \text{ je } \frac{0,055}{0,02} = 2,7 \%$$

Túto kompenzáciu zníženia  $dT/dx|_-$  vzhľadom k  $dT/dx|_+$  zväčšením príslušného Peltierovho tepla pohľadeného na teplejšom konci neberie do úvahy článok [5].

## ZÁVER

Bolo by teda možné povedať, že zmena orientácie nehomogenity vzhľadom k teplotnému poľu nezlepší celkovú tepelnú bilanciu t. j. nezmenší celkové teplo privedené teplejšiemu koncu. Vzhľadom na zníženie t. n. následkom nehomogenity voči homogénnej vzorke (u ktorej koncentrácia prímesi je rovná minimu koncentrácie nehomogénnej vzorky) nebude teda vhodne použiť za týchto okolností nehomogénnu vzorku (s prakticky konštantnou šírkou zakázaného pásma) ako termoelektrický materiál. To nie je zrejme v rozpore s výhodami kaskádneho usporiadania termobatérie, kde jednotlivé kaskády pracujú optimálne i následkom primeranej šírky zakázaného pásma materiálu tej ktorej kaskády v danom teplotnom intervale.

## LITERATÚRA

- [1] Seitz F., *The modern theory of solids*. McGraw-Hill book company Inc, New York and London 1940.
- [2] Буксмор Д.Ж., *Смешанная адипириновая и полупроводниковая*. Издательство Мир, Москва 1964.
- [3] Anselm A. I., *Úvod do teórie polovodičov*. Nakladatelství ČSAV, Praha 1967.

- [4] Taue J., Čsl. čas. fyz. 3 (1953), 278.
- [5] Káech A., ETZ A 78 (1957), 182.

Došlo 18. I. 1968

Katedra fyziky  
 Elektrotechnickej fakulty SVŠT,  
 Bratislava

## A CONTRIBUTION TO THE THEORY OF THERMOELECTRIC PHENOMENA IN NON-HOMOGENOUS SEMICONDUCTORS

Bernard König

### Summary

After derivation of the appropriate relations the influence of inhomogenities on the thermoelectric power as well as on the thermal balance of a thermocouple are dealt with. The inhomogeneity was produced by change of the admixture concentration.