

**POLITECHNIKA ŁÓDZKA**

**INSTYTUT FIZYKI**

**LABORATORIUM**  
**FIZYKI FAZY SKONDENSOWANEJ**

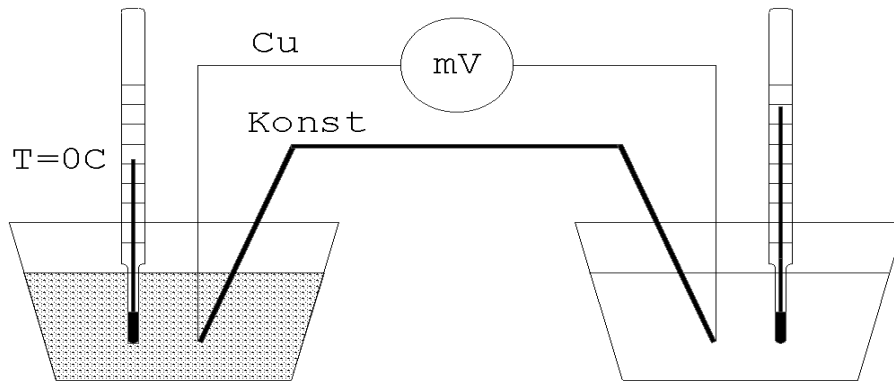
**Ćwiczenie 5**

Badanie zjawiska Seebeck'a  
w metalach i półprzewodnikach

# CZĘŚĆ A

# METALE

W układzie pomiarowym przedstawionym na rys.1 wyskalować termoelement miedź-konstantan (Cu-Ko) w zakresie temperatur 0÷100 °C (co 10 °C).



Rys 1.

1. Wykonać pomiary napięcia termoelektrycznego  $U_{TE}$  w funkcji różnicy temperatur  $\Delta T$  spoin termoelementu.  $\Delta T = T_1 - T_0$ ;  
gdzie  
 $T_1$  - temperatura spoiny umieszczonej w termostacie U-3,  
 $T_0$  - temperatura spoiny odniesienia / $T_0 = 0^\circ\text{C} = \text{const}$ /  
Temperaturę  $T_1$  w termostacie nastawić rtęciowym termometrem kontaktowym. Regulować strumień wody chłodzącej termostat dla lepszej stabilizacji temperatury  $T_1$
2. Wykreślić zależność  $U_{TE}(\Delta T)$ .

3. Wyznaczyć współczynnik Seebecka  $\alpha = \frac{\Delta U_{TE}}{\Delta T}$

/ $\alpha$  – różnicowa siła termoelektryczna odpowiadająca różnicy temperatury spójn  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ /.

4. Wyznaczyć współczynnik Peltiera  $\pi$  dla różnych temperatur z zależności :

$$\pi = \alpha T$$

$\pi$  – ciepło wydzielone /pochłonięte/ w spoinie przy przepływie jednostkowego ładunku elektrycznego.

5. Obliczyć stosunek koncentracji elektronów w miedzi  $n_{Cu}$  do konstantanu  $n_{konst}$  z zależności :

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_{Cu}}{n_{konst}}$$

gdzie :

$k$  – stała Boltzmana

$e$  – ładunek elementarny elektronu

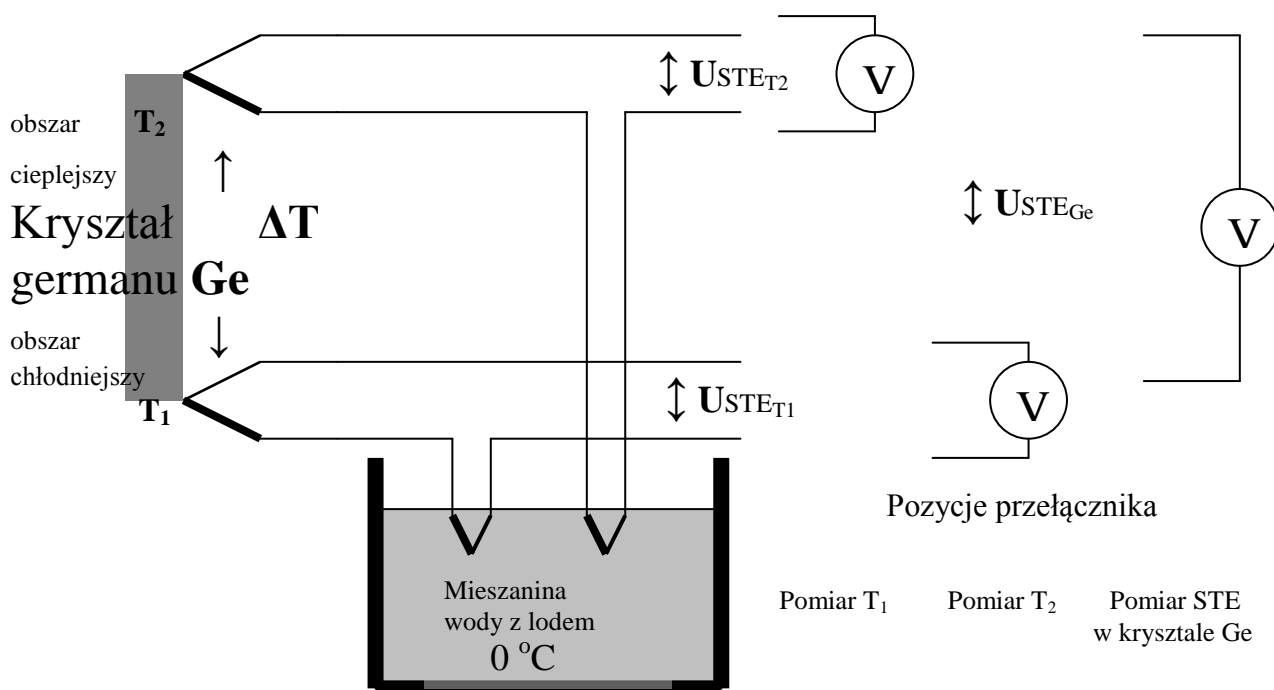
## CZĘŚĆ B

## PÓLPRZEWODNIKI

W układzie pomiarowym przedstawionym na rys. 2 w krysztale półprzewodnikowym (**Ge** lub **Cds**) przeprowadzić pomiary różnicowej siły termoelektrycznej  $\alpha$  w funkcji:

- temperatury  $\alpha(T)$

- koncentracji nośników ładunku w krysztale  $\alpha(n)$



Rys 2. Schemat układu pomiarowego, gdzie : **V** - woltomierz cyfrowy do pomiaru **napięcia Seebecka** w krysztale **Ge** oraz sił termoelektrycznych w termoparach będących miarą temperatur jego końców (chłodniejszego i cieplejszego).

Pomiary prowadzone są na podłużnej próbce wyciętej z krysztалу germanu. Próbka przymocowana jest z jednej strony do grzejnika, przy czym w miejscu mocowania przychwycona jest również spoina pomiarowa termoelementu, złożonego z drutów: miedzianego i konstantanowego (konstantan to stop miedzi z niklem). Ten koniec próbki określamy umownie jako „obszar cieplejszy”.

Do drugiego końca próbki przymocowana jest niewielka płaska płytką miedziana oraz spoina pomiarowa drugiego termoelementu (termopary) typu miedź-konstantan (**Cu-Ko**). Ten koniec próbki określamy umownie jako „obszar chłodniejszy”. Dzięki takiej konstrukcji możliwe jest pomierzenie:

- temperatury obszaru cieplejszego poprzez pomiar siły termoelektrycznej  $STE_{T1}$  termopary i przeliczenie jej (za pośrednictwem tabeli cechowania – tutaj **Tabela 1**) na jednostki temperatury, np. stopnie Celsjusza
- temperatury obszaru chłodniejszego poprzez pomiar siły termoelektrycznej  $STE_{T2}$  termopary i przeliczenie jej (jak wyżej) na jednostki temperatury, np. stopnie Celsjusza
- różnicowej siły termoelektrycznej  $STE_{Ge}$  powstałej w próbce germanu, wywołanej określoną koncentracją ładunku, na skutek ustalonej w danym momencie różnicy temperatur pomiędzy końcem cieplejszym a chłodniejszym

## CZEŚĆ I

1. W temperaturze pokojowej wyznaczyć współczynnik Seebecka  $\alpha$  kryształu półprzewodnika względem metalu (**Cu**) z pomiarów napięcia termoelektrycznego  $\Delta U_{TE}$  przy różnych gradientach temperatury w kryształach.

W tym celu pozostawiamy próbkę w kontakcie z otoczeniem na tyle długo, by wyrównały się temperatury obu końców próbki (gradient temperatury wzdłuż próbki równy zero), a sama próbka osiągnęła temperaturę otoczenia.

Dokonujemy odczytów wartości sił termoelektrycznych końców cieplejszego i chłodniejszego ( $STE_{T1}$  i  $STE_{T2}$ ). Ich średnia arytmetyczna  $STE_{Tsr}$  jest miarą średniej temperatury próbki  $T_{sr}$ .

Następnie stawiamy próbkę końcem „chłodniejszym” na stoliku Peltiera i ustawiając kolejno coraz to większe wartości napięć zasilających w zasilaczach grzałki i stolika Peltiera, staramy się uzyskać takie stany próbki, by przyrost temperatury końca cieplejszego (wyrażony przyrostem siły termoelektrycznej  $STE_{T1}$ ) był równy (co do wartości bezwzględnej) spadkowi temperatury końca chłodniejszego (wyrażony przyrostem siły termoelektrycznej  $STE_{T2}$ ). Gradient temperatury powinniśmy zwiększać do około **kilkunastu** stopni w stosunku do początkowego zerowego (różnica sił termoelektrycznych około **400  $\mu$ V**). Każdy pomiar powinien być dokonany po ustaleniu się stanu cieplnego próbki – **należy pamiętać, że badana próbka krystaliczna przewodzi dobrze ciepło i zbyt silny strumień ciepła pobieranego z grzałki w stosunku do oddawanego do stolika chłodzącego (lub odwrotnie) zmienia istotnie średnią temperaturę próbki**. Oczywiście wartością odniesienia dla tych przyrostów powinna być wyznaczona na początku wartość  $STE_{Tsr}$ .

Dla każdego z takich przypadków dokonujemy jednocześnie pomiaru najistotniejszej wielkości jaką jest wielkość różnicowej siły termoelektrycznej w próbce germanu  $STE_{Ge}$ . Po przeliczeniu wartości  $STE_{T1}$  i  $STE_{T2}$  na temperaturę możemy wyznaczyć odpowiadające im wartości różnic i dalej wyznaczyć współczynnik Seebecka  $\alpha$  dla temperatury otoczenia.

2. Dla ustalonej wartości różnicy temperatur w kryształach  $\Delta T = T_1 - T_2$  przeprowadzić pomiary  $\alpha(T)$  w zakresie 20-200 °C.

Przyjąć  $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$  gdzie :  $T_1$  i  $T_2$  – temperatury końców kryształu. (Jeśli jest ciekły azot pomiary zacząć od niższych temperatur).

3. Wykonać wykres  $\alpha(\lg T)$ .

4. Obliczyć stosunek ruchliwości elektronów do dziur  $b = \frac{\mu_e}{\mu_d}$  z wartości  $\alpha$  w temperaturze  $T \gg 100^\circ\text{C}$  (obszar przewodnictwa samoistnego germanu).

## CZEŚĆ II

1. W temperaturze pokojowej zmierzyć  $\alpha$  dla różnych koncentracji nośników.
2. Koncentrację nośników ładunku  $n$  w kryształach zmieniać oświetlaniem kryształu.
3. Wykonać również pomiary fotoprądu w funkcji oświetlenia. Z wykresu  $I_F(L)$  określić wykładnik  $W$  zależności:  $I_F = L^W$ , ( $0,5 \leq W \leq 1$ ).
4. Wykonać wykres zależności  $\alpha(\lg I_F)$ ; ( $I_F \sim n$ )
5. Obliczyć współczynnik kątowny nachylenia zależności  $\alpha(\lg I_F)$ .

Ponadto :

1. Zinterpretować wykresy  $\alpha(\lg T)$  i  $\alpha(\lg I_F)$
2. Obliczyć masę efektywną  $m^*$  nośników ładunku
3. Obliczyć współczynnik Peltiera  $\pi$  dla różnych temperatur.
4. Określić typ nośników ładunku w kilku innych nieznanach kryształach półprzewodnikowych z pomiaru znaku napięcia Seebecka.
5. Dokonać pomiaru  $\alpha$  po umieszczeniu badanego kryształu w prostopadłym polu magnetycznym. Ocenic mechanizm rozpraszania nośników ładunków w kryształach korzystając z kryterium :  
 gdy  $\alpha$  /w polu B/  $>$   $\alpha$  /bez pola B/ - dominuje rozpraszanie na drganiach sieci  
 gdy  $\alpha$  /w polu B/  $<$   $\alpha$  /bez pola B/ - dominuje rozpraszanie na zjonizowanych atomach domieszek

# PODSTAWOWE ZALEŻNOŚCI

W obecności gradientu temperatury w kryształach półprzewodnikowych pojawia się pole elektryczne jako wynik gradientów koncentracji i średniej energii nośników ładunku oraz pociągania fonowego nośników. Znak wytworzonego napięcia elektrycznego /napięcie Seebecka/ pozwala na szybką ocenę typu nośników ładunku w kryształach, natomiast wartość napięcia pozwala obliczyć koncentrację nośników ładunku, ich masę efektywną  $m^*$  w odpowiednim paśmie energii oraz stosunek ruchliwości 2 typów nośników. Z pomiarów napięcia Seebecka wnioskować można również o mechanizmie rozpraszania nośników.

Pomiarów napięcia Seebecka w kryształach dokonujemy względem odpowiedniego metalu, ale wyniki mało zależą od rodzaju metalu i główne informacje uzyskane tą drogą charakteryzują badany kryształ.

Gdy w kryształach istnieją tylko nośniki jednego rodzaju np. elektrony /obszar przewodnictwa domieszkowego/ dyfuzyjna różnicowa siła termoelektryczna  $\alpha$  jest równa

$$\alpha = \frac{\Delta U_{TE}}{\Delta T} = \frac{k}{e} \left[ A + \ln \frac{N_C}{n} \right] \quad (1)$$

gdzie :

$k$  – stała Boltzmanna  
 $e$  – ładunek elektronu

$$A = \frac{5}{2} + q \quad (2)$$

$q$  – parametr rozpraszania nośników

$q = -\frac{1}{2}$  dla rozpraszania na drganiach sieci /wtedy  $A=2$ /

$q = \frac{3}{2}$  dla rozpraszania na zjonizowanych atomach domieszki / $A=4$ /

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m^* k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

$m^*$  - masa efektywna elektronów

$h$  - stała Plancka

$T$  - temperatura

$n$  - koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa

$N_C$  - efektywna gęstość stanów w paśmie przewodnictwa

W temperaturach, w których wszystkie domieszki są zjonizowane /tzw. obszar nasycenia/  
 $n = \text{const} = N_D$  / $N_D$  - koncentracja donorów/ i różnicowa siła termoelektryczna zależy od temperatury w sposób następujący

$$\alpha = \frac{3k}{2e} \ln T + B \quad (\text{zależność liniowa od } \ln T) \quad (4)$$

gdzie :

$$B = \text{const} = \frac{k}{e} \left[ A + \ln \frac{2(2\pi m^* k)^{\frac{3}{2}}}{nh^3} \right] \quad (5)$$

Ze wzoru /1/ zależność  $\alpha$  od koncentracji nośników  $n$  przy stałych wartościach  $A$  i  $N_C$  jest następująca

$$\alpha = \text{const} - \frac{k}{e} \ln n \quad (6)$$

W temperaturach wyższych dominuje przewodnictwo samoistne /dla germanu  $T \geq 100^\circ\text{C}$ /, a wartość  $\alpha$  jest równa

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{b-1}{b+1} \left[ 2 + \frac{E_g}{2kT} \right] \quad (7)$$

gdzie

$b = \frac{\mu_e}{\mu_d}$ ;  $b$  - stosunek ruchliwości elektronów i dziur

$E_g$  - szerokość strefy energii wzbronionych

Jeśli w kryształach istnieją elektrony i dziury

$$\alpha = \frac{k}{e} \frac{1}{n\mu_e + p\mu_d} \left\{ n\mu_e \left[ A + \ln \frac{N_C}{n} \right] - p\mu_d \left[ A + \ln \frac{N_V}{p} \right] \right\} \quad (8)$$

gdzie  $N_V$  - efektywna gęstość stanów w paśmie walencyjnym

$p$  - koncentracja dziur w paśmie walencyjnym

/Oczywiście również wzór /7/ dotyczy sytuacji z dwoma rodzajami nośników/

Gdy  $n \gg p$  lub  $\mu_e \gg \mu_d$  /przy  $n \approx p$ / wzór /8/ przechodzi w /1/.

Zmiana znaku  $\alpha$  następuje gdy  $n\mu_e \approx p\mu_d$  co czyni pomiary termoelektryczne bardziej czułymi na zmianę typu nośników niż pomiary efektu Halle, bo napięcie Halla zmienia znak gdy  $n\mu_e^2 = p\mu_d^2$ . W niskich temperaturach oprócz dyfuzyjnej siły termoelektrycznej należy uwzględnić porównywalną lub dużo większą niż dyfuzyjna siłą termoelektryczną pociągania /unoszenia/ fononowego. Strumień fononów płynących z końca gorącego kryształu ku chłodniejszemu unosi elektrony powiększając SEM termoelektryczną.

W układzie 2 spoiwo metal-metal umieszczonych w różnych temperaturach /rys. 1 / różnicowa siła termoelektryczna jest równa

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} \quad (9)$$

gdzie  $n_1$  i  $n_2$  – koncentracje elektronów 1 i 2 metalu. Pomiary napięcia Seebecka pozwalają wyznaczyć współczynnik Peltiera  $\pi$  tj. ciepło wydzielane /pochłonięte/ na złączu podczas przepływu prądu elektrycznego.

$$\pi = \frac{Q}{It} \quad (10)$$

Q – ciepło wydzielone

I – natężenie prądu elektrycznego

t – czas

Współczynnik Peltiera zależy od współczynnika Seebecka następująco /związek Kelvina/

$$\pi = \alpha T \quad (11)$$

## ZAKRES OBOWIĄZUJĄCEGO MATERIAŁU

Kontaktowa różnica potencjałów. Zjawiska termoelektryczne w metalach i półprzewodnikach (Seebecka, Peltiera, Thomsona). Różnicowa siła termoelektryczna odpowiadająca jednostkowej różnicy temperatur. Mechanizmy powstawania siły termoelektrycznej. Dyfuzyjna siła termoelektryczna. Siła termoelektryczna unoszenia fononowego. Wyprowadzenie wzoru na różnicową siłę termoelektryczną dla metali. Znajomość wzoru na siłę termoelektryczną dla półprzewodników i umiejętność jego interpretacji. Zależność temperaturowa siły termoelektrycznej w półprzewodnikach. Zależność siły termoelektrycznej od koncentracji nośników i mechanizmów rozpraszania nośników. Masa efektywna i jej wyznaczanie. Związki Kelvina – pomiędzy współczynnikami Seebecka, Peltiera i Thomsona. Zastosowanie zjawisk termoelektrycznych (termoelementy, peneratory i chłodziarki termoelektryczne).

**Tabela 1**

**Charakterystyka termometryczna termoelementu Miedź-Konstantan**  
**Termoelement typu T (Cu-CuNi) wg PN-81/M-53854.05 [ N12 ]**

									-20°C	-10°C
									-757μV	-383μV
0°C	0μV	391μV	789μV	1196μV	1611μV	2035μV	2467μV	2908μV	3357μV	3813μV
100°C	4277μV	4749μV	5227μV	5712μV	6204μV	6702μV	7207μV	7718μV	8235μV	8757μV
200°C	9286μV	9820μV	10360μV	10905μV	11465μV	12011μV	12572μV	13137μV	13707μV	14281μV
	+0°C	+10°C	+20°C	+30°C	+40°C	+50°C	+60°C	+70°C	+80°C	+90°C

**Literatura**

1. B. Jaworski, A. Dietlaf : *Kurs fizyki. T.2.* W-wa : PWN, 1964
2. *Encyklopedia fizyki. T.3.* W-wa : PWN, 1974
3. K.W. Szalimona : *Fizyka półprzewodników.* W-wa : PWN, 1974
4. P.S. Kirjejew : *Fizyka półprzewodników.* W-wa : PWN, 1971
5. F. Blatt : *Fizyka zjawisk elektronowych w metalach i półprzewodnikach.* W-wa : PWN, 1973
6. R.A. Smith : *Półprzewodniki.* W-wa : PWN, 1966
7. Mac Donald : *Thermoelectricity.* 1962
8. J. Tauc : *Zjawiska fotoelektryczne i termoelektryczne w półprzewodnikach.* W-wa : PWN 1966
9. H. Kwok, R.H. Bube : *Thermoelectric and photothermoelectric effects in semiconductors.* J.Appl.Phys. V.44