

# Термоэлектрические и другие явления в структурах с неравновесными носителями заряда и наночастицами

© В.И. Стафеев<sup>†</sup>

Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение „Орион“», 111123 Москва, Россия

(Получена 27 августа 2008 г. Принята к печати 14 января 2009 г.)

Приведены результаты исследований термоэлектрических и других электрофизических явлений в полупроводниковых структурах с  $n-p$ -переходами при прохождении тока в пропускном направлении. Направление переноса тепла противоположно наблюдаемому при „обычном“ эффекте Пельтье, а величина эффекта намного больше. Оценены возможные параметры термоэлектрических охлаждающих устройств на этом эффекте. Оценены размеры элементарных структурных единиц конденсированных фаз. Описаны термоэлектрические, электрогравитационные и другие явления в веществах, носителями электрических зарядов в которых являются многомолекулярные наноконплексы — зародыши других фаз.

PACS: 64.70.Nd, 72.20.Pa, 73.40.Lg

## 1. Введение

Термоэлектрические явления в полупроводниковых структурах с  $n-p$ -переходами при прохождении инжекционного тока впервые исследованы в 1960 г. [1]. Было предсказано новое термоэлектрическое явление — перенос тепла инжектированными носителями. Экспериментально явление открыто в 1974 г. [2]. Была показана перспективность создания на этом эффекте термоэлектрических охлаждающих устройств.

Возникновение разности электрических потенциалов на границе формирующихся фаз обнаружено в 1944 г. [3], подробно исследовано в 1950 г. [4].

Электрогравитационные явления в средах с переносом электрического заряда наночастицами при фазовых переходах открыты в 1976 г. [5]. Термоэлектрические явления в таких средах впервые исследованы в 1987 г. [6].

## 2. Инжекционный перенос тепла неосновными носителями

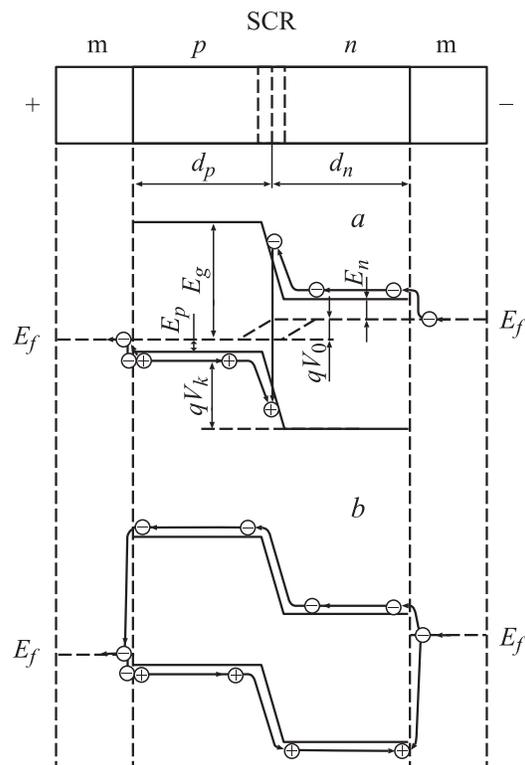
### 2.1. Основные работы

В работе [1] рассмотрены явления при прохождении тока в пропускном направлении в структуре металл- $p$ -полупроводник- $n$ -полупроводник-металл ( $m-p-n-m$ ) (рис. 1).

Контакты полупроводника с металлом приняты омическими, т.е. контактами с высокой скоростью рекомбинации неравновесных носителей. Учтены высоты преодолеваемых потенциальных барьеров и кинетические энергии электронов и дырок в соответствующих зонах. Последние приняты равными  $2kT$  ( $T$  — температура,  $k$  — постоянная Больцмана). Рассчитаны коэффициенты Пельтье и термоэдс, достижимые перепады температур и их зависимости от величины протекающего тока, от отношения длин диффузионного смещения неосновных

носителей и толщин баз в соответствующих полупроводниковых областях.

Показано, что в „тонких“ диодах, в которых длина диффузионного смещения значительно больше толщины соответствующей базовой области, знак возникающей разности температур противоположен, а величина эффекта намного больше, чем при обычном эффекте



**Рис. 1.** Прохождение тока и перенос тепла в полупроводниковом диоде с  $p-n$ -переходом:  $a$  — рекомбинация в слое объемного заряда,  $b$  — рекомбинация на контактах с металлами  $m$  (инжекционный диод). SCR — область объемного заряда,  $E_f$  — уровень Ферми,  $d_p$  — ширина  $p$ -области,  $d_n$  — ширина  $n$ -области полупроводника.

<sup>†</sup> E-mail: root@orion.extech.ru, orion@orion-ir.ru

Пельтье. Величина эффекта сильно возрастает с ростом уровня инжекции. Показана перспективность таких инжекционных структур для создания эффективных термоэлектрических охлаждающих устройств (ТЭОУ). При высоких уровнях инжекции эффективность и достижимые температуры охлаждения выше, чем в ТЭОУ, работающих на обычном эффекте Пельтье.

Исследование нового термоэлектрического эффекта, оценка его роли в различных полупроводниковых структурах и перспектив создания на его основе новых ТЭОУ в последующие годы были предприняты в ряде работ, краткий обзор которых приводится далее. В работе [7] проведен расчет термоэлектрических явлений в аналогичных [1] диодных структурах ( $m-p-n-m$ ). Автором проанализирована возникающая разность потенциалов на  $p-n$ -переходе при наличии градиента температур. Во второй части работы анализируется возникающая на  $p-n$ -переходе разность температур при прохождении тока в пропускном направлении. В расчетах принимается, что концентрации основных носителей в контактирующих областях полупроводников одинаковы ( $n_n \approx p_p$ ) и не зависят от протекающего тока — низкие уровни инжекции. Процессы на контактах с металлом и кинетическая энергия носителей в зонах не учитываются. Проанализирована роль этого эффекта в транзисторах. При принятых предположениях автор делает вывод, что использование инжекционных структур с большими длинами диффузионного смещения для создания ТЭОУ менее эффективно (при низких уровнях инжекции), чем использование структур с использованием обычного эффекта Пельтье.

В работе [8] по модели работы [1] (без упоминания [1]) проанализирована роль переноса тепла при протекании тока в пропускном направлении в „тонких“ многослойных структурах типа  $p-n-p-n$ . Анализ проведен также без учета кинетической энергии носителей в зонах.

В работе [9] приводится краткий аналитический обзор работ [1,7,8]. Автором подчеркнута необходимость учета кинетической энергии носителей в зонах, которая равна  $mkT$ ; в зависимости от механизма рассеяния  $2 < m < 4$ .

Авторы [10] провели уточнение результатов работы [1] и исследовали явления в несимметричных инжекционных структурах ( $n_n \gg p_p$ ). Рассчитаны термоэдс и возникающий перепад температуры в зависимости от протекающего тока, от соотношения длин диффузионного смещения и толщин базовых областей с учетом явлений на контактах с металлом, кинетической энергии носителей в зонах и падения напряжения в базовой области. Оценены достижимые перепады температур при комнатной температуре в диодах на основе Ge и  $Vi_2Te_3$ . Подтверждено, что в „тонких“ несимметричных инжекционных структурах при высоких уровнях инжекции перепад температур может заметно превышать достижимый при „обычном“ эффекте Пельтье. Соотношение величин эффектов определяется отношением подвижностей инжектированных неосновных носителей,

определяющих инжекционный перенос тепла, к подвижности основных носителей, определяющих эффект при обычном эффекте Пельтье. Для создания эффективных ТЭОУ необходимо использовать полупроводники, в которых подвижность инжектируемых неосновных носителей существенно больше подвижности основных.

В монографии [11] рассмотрено распределение тепловыделения в диодных структурах разных типов, в том числе в структурах с антизапорными контактами. Также проанализировано влияние магнитного поля на термоэлектрические процессы в таких структурах при протекании инжекционного тока (возникновение поперечной разности потенциалов и др.).

В монографии [12] на основе модели [1] проанализирована роль переноса тепла неосновными носителями в диодных и тиристорных структурах.

Строгий расчет инжекционного переноса тепла в диодных структурах проведен в 1976 г. Автором расчета [13] учтена реальная структура зон и кинетическая энергия носителей в зонах с реальным механизмом рассеяния в диодных структурах на основе монокристаллов  $Cd_xHg_{1-x}Te$ . Проведены расчеты коэффициента Пельтье и достижимых перепадов температур в зависимости от температуры и протекающего тока, в том числе при высоких уровнях инжекции.

Авторы работы [14] провели исследования инжекционного переноса тепла в диодных  $n-p$ -структурах. Приняты предположения такие же, как и в [7]. Концентрации основных носителей в  $n$ - и  $p$ -областях были одинаковыми ( $n_n \approx p_p$ ) и близкими к условию вырождения. Уровни инжекции — низкие. Контакты с металлом — омические и находились при одинаковой температуре. Толщины контактирующих базовых областей  $\sim (1-2)$  мкм. В работе рассчитана зависимость коэффициента Пельтье от тока (до  $10^5-10^7$  А/см<sup>2</sup>) и от уровня легирования контактирующих полупроводников ( $10^{16}-10^{19}$  см<sup>-3</sup>). Проведен расчет разности температур, возникающих между слоем объемного заряда  $n-p$ -перехода и контактами с металлом. Рассчитанные разности температур для ряда полупроводников (Si, GaAs, InSb,  $Ga_{0.47}In_{0.53}As$ ,  $Hg_{0.8}Cd_{0.2}Te$ ) оказались примерно такими же, как и при обычном эффекте Пельтье, что естественно при принятых авторами предположениях.

## 2.2. Физические основы [1,10,13,15-17]

Рассмотрим перенос энергии при протекании тока в пропускном направлении в  $m-p-n-m$ -структуре (рис. 1) при рекомбинации носителей в слое объемного заряда ( $a$ ) и на контактах с металлом ( $b$ ).

Прохождение тока в пропускном направлении сопровождается рождением электронов на контакте металла с  $n$ -полупроводником, дырок на контакте  $p$ -полупроводника с металлом и их движением к противоположным контактам. Электроны и дырки преодолевают соответствующие потенциальные барьеры и рекомбинируют в слое объемного заряда  $n-p$ -перехода, в ква-

зинеutralных базовых областях и на контактах  $n$ - и  $p$ -областей полупроводника с металлом. Прохождение носителей сопровождается поглощением, переносом и выделением энергии в соответствующих областях и на контактах с металлом.

**Контакт металл– $n$ -полупроводник.** В металле электронный газ вырожден и средняя энергия электронов равна энергии на уровне Ферми ( $E_f$ ). В вырожденном  $n$ -полупроводнике средняя энергия электронов равна энергии на уровне Ферми, поэтому для перехода электрона из металла в полупроводник затраты энергии практически не требуются. В невырожденном  $n$ -полупроводнике дно зоны проводимости выше уровня Ферми на величину  $E_n$ . Средняя энергия носителей в зоне проводимости при фононном механизме рассеяния принята равной  $2kT$ . Поэтому при переходе электрона из металла в зону проводимости невырожденного  $n$ -полупроводника у решетки забирается энергия ( $E_n + 2kT$ ).

**Полупроводниковый  $n$ - $p$ -переход.** Для преодоления электроном  $n$ - $p$ -перехода от решетки потребляется энергия, равная высоте преодолеваемого потенциального барьера  $q(V_k - V_0)$ , где  $q$  — заряд электрона,  $V_k$  — контактная разность потенциалов,  $V_0$  — падение приложенного внешнего смещения в области объемного заряда.

**Контакт  $p$ -полупроводник–металл.** В невырожденном  $p$ -полупроводнике верх валентной зоны расположен ниже уровня Ферми на величину  $E_p$ . При переходе из  $p$ -полупроводника в металл электрон отдает решетке энергию  $Q = E_g - E_p + 2kT - qV_0$ , где  $E_g$  — ширина запрещенной зоны. Аналогичные процессы сопровождают прохождение дырки в противоположном направлении.

Область основной рекомбинации инжектированных носителей определяется уровнем легирования контактирующих областей полупроводника, ширинами их запрещенных зон, соотношением длин диффузионного смещения неравновесных дырок в  $n$ -области ( $L_p$ ) и неравновесных электронов в  $p$ -области ( $L_n$ ).

В структурах с малым временем жизни ( $L_n \ll d_p$  и  $L_p \ll d_n$ ), с высоким уровнем легирования контактирующих областей практически вся рекомбинация носителей происходит вблизи слоя объемного заряда. При прохождении прямого тока вся забираемая носителями от решетки вблизи контактов с металлом энергия выделяется в пределах длин диффузионного смещения в областях полупроводника вблизи  $n$ - $p$ -перехода. Область вблизи  $n$ - $p$ -перехода нагревается, и охлаждаются контакты с металлом. В зависимости от соотношения электронного и дырочного токов будет охлаждаться соответствующий контакт с металлом. В таких структурах термоэлектрические явления практически аналогичны явлениям при обычном эффекте Пельтье. Непосредственный контакт  $n$ - и  $p$ -областей в них может быть заменен контактом через промежуточный слой металла.

При больших длинах диффузионного смещения в „тонких“ диодных структурах ( $d_n \ll L_p$  и  $d_p \ll L_n$ ) с

омическими контактами рекомбинация–генерация носителей вблизи слоя объемного заряда  $n$ - $p$ -перехода перестает играть роль. Рекомбинацией в тонких базовых областях также можно пренебречь. Инжектированные носители доходят до контактов с металлом, на которых они и рекомбинируют. В такой структуре охлаждается  $n$ - $p$ -переход и нагреваются контакты с металлом. В структуре с сильно легированной  $n$ -областью и слабо легированной  $p$ -областью ( $p_p \ll n_n$ ) инжекционный ток будет чисто электронным. Поэтому вся переносимая энергия  $Q = E_g - E_p + 2kT - qV_0$  выделяется на контакте  $p$ -полупроводника с металлом. Этот контакт будет нагреваться, а  $n$ - $p$ -переход и контакт  $n$ -области с металлом — охлаждаться. В противоположном случае ( $n_n \ll p_p$ ) при прохождении тока в пропускном направлении будет нагреваться контакт  $n$ -области с металлом, а  $n$ - $p$ -переход, как и в предыдущем случае, и контакт  $p$ -области с металлом будут охлаждаться. В инжекционных структурах энергия переносится неосновными носителями, причем в направлении, противоположном ее переносу основными носителями при обычном эффекте Пельтье.

Основные термоэлектрические характеристики таких структур могут быть оценены из известных термоэлектрических соотношений:

— коэффициент Пельтье есть  $\Pi = Q/q = (E_g - E_p + 2kT - qV_0)/q$ ,

— коэффициент термоэдс есть  $\alpha = \Pi/T = (E_g - E_p + 2kT - qV_0)/Tq$ ,

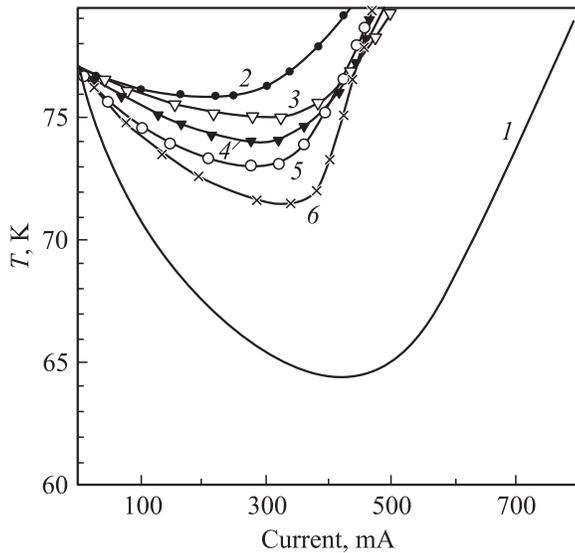
где  $V_0 = (kT/q) \ln(I/I_s - 1)$ ,  $I$  — протекающий ток,  $I_s$  — ток насыщения.

Величина термоэдс может быть очень большой; например, в германии при комнатной температуре и при  $V_0 = 0$   $\alpha \approx 2.5$  мВ/К. Авторы работы [18] действительно наблюдали такие большие величины термоэдс. В отличие от полупроводниковых структур с равновесными носителями в инжекционных диодах концентрация носителей возрастает с ростом прямого тока, поэтому коэффициент Пельтье и термоэдс с ростом тока убывают.

При обычном эффекте Пельтье высокая термоэлектрическая эффективность достигается при высокой концентрации основных носителей, создаваемой введением легирующей примеси. Рассеяние на ионах примеси снижает подвижность носителей. В структурах с инжекционным переносом тепла используются максимально чистые полупроводники. Высокая концентрация неосновных носителей обеспечивается инжекцией из  $n$ - $p$ -перехода. Поэтому подвижность носителей будет выше, чем в легированном полупроводнике с той же концентрацией основных носителей того же знака.

### 2.3. Инжекционное охлаждение в диодах на основе $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [2,13,15–17]

Для  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (КРТ) характерны высокая подвижность электронов, большие длины диффузионного смещения, высокая теплопроводность:  $\chi \approx 0.015$  Вт/см · К



**Рис. 2.** Термоамперные характеристики инжекционного диода из КРТ: 1 — расчет согласно [13], (2–6) — экспериментальные данные для разных диодов.

при  $T = 77$  К,  $\chi \approx 0.1$  Вт/см $\cdot$ К при комнатной температуре. На основе КРТ возможно создание высокоэффективных  $n$ – $p$ -переходов [19].

Экспериментальные исследования проведены на диодных структурах с  $n^+$ – $p$ -переходами в варизонных эпитаксиальных слоях  $p$ -типа проводимости, выращенных методом „испарение–конденсация–диффузия“ (ИКД-метод), с шириной запрещенной зоны, возрастающей в  $p$ -области от  $n^+$ – $p$ -перехода в сторону омического контакта. Возникающее диффузионное поле обеспечивает ускорение движения электронов к контакту  $p$ -полупроводника с металлом. Концентрация дырок в  $p$ -области составляла  $\sim 10^{15}$  см $^{-3}$ . Переходы  $n^+$ – $p$  формировались в слое с содержанием Cd  $x \approx 0.18$ – $0.20$ . Состав  $n^+$ -области на границе с металлом соответствовал  $x \approx 0.07$ – $0.08$ , концентрация электронов была  $\sim 10^{18}$  см $^{-3}$ , что обеспечивало высокую электропроводность  $n^+$ -области и высокий коэффициент инжекции. Толщина  $p$ -области составляла  $\sim 200$  мкм, толщина  $n^+$ -слоя  $\sim 20$  мкм, площадь  $2 \times 3$  мм. Электрические контакты обеспечивались нанесением тонких слоев золота. Для обеспечения высоких скоростей рекомбинации до нанесения золота поверхности КРТ полировались.

Образцы монтировались  $p$ -областью на медную подложку, температура которой поддерживалась  $\sim 77$  К. Для уменьшения притока тепла измерения проводились в камере, давление в которой поддерживалось ниже  $10^{-6}$  мм рт. ст.

На рис. 2 приведена температура охлаждаемой  $n^+$ -области в зависимости от тока в пропускном направлении (кривая 1 — расчетная [13], кривые 2–6 являются результатом измерений для разных образцов).

При температуре 77 К и токе  $\sim 3$  А/см $^2$  достигалось снижение температуры более 5 К. Расчетная [13] вели-

чина температуры охлаждения в таких инжекционных диодах при 77 К составляет  $\sim 13$  К. Наблюдаемая температура охлаждения была, естественно, ниже расчетной вследствие рекомбинации части инжектированных носителей в базовой  $p$ -области. При комнатной температуре измеренный перепад температур превышал 23 К.

В инжекционном „охладителе“ на основе диодов из КРТ основные носители в базовой области — дырки, но эффект определяется неосновными носителями — электронами, подвижность которых более чем на 2 порядка выше подвижности дырок. При обычном эффекте Пельтье в КРТ  $p$ -типа проводимости при оптимальном легировании величина достижимого охлаждения в сотни раз меньше.

Согласно рассмотренной в работе [14] модели, между слоем объемного заряда  $p$ – $n$ -перехода и контактами с металлом в диодах на основе КРТ расчетная разность температур 10–20 К может быть достигнута при недопустимо высоких плотностях тока (порядка  $10^5$ – $10^7$  А/см $^2$ ). В рассмотренных выше инжекционных структурах такие температуры охлаждения экспериментально достигнуты при плотностях тока, на 5 порядков меньших.

## 2.4. Другие структуры

Инжекционный перенос тепла проявляется в диодных структурах в слабо легированном полупроводнике с длиной диффузионного смещения, превышающей толщину базовой области от инжектирующего барьера до омического контакта. Инжектирующим контактом может быть  $n$ – $p$ -переход, гетеропереход, барьер Шоттки или другой барьер, обеспечивающий эффективную инжекцию неосновных носителей.

В диодных структурах с антизапорными контактами на основе полупроводников с проводимостью, близкой к собственной (типа  $m$ – $n$ – $i$ – $p$ – $m$ ), практически все инжектированные носители рекомбинируют в  $i$ -области, в которой и выделяется вся энергия, забираемая от решетки на контактах с металлом. Такие структуры не перспективны для создания ТЭОУ. В поперечном току магнитном поле инжектированные носители отклоняются к одной из граней, на которой и происходит их рекомбинация. Возникающий поперечный поток неравновесных носителей приводит к переносу „рекомбинационной“ энергии. Поскольку на противоположных гранях будет разный темп рекомбинации, то возникает поперечная разность температур, пропорциональная протекающему току и магнитному полю.

В биполярных транзисторах инжектированные из эмиттера неосновные носители практически все доходят до коллектора, в который они и уходят. Инжектированные носители переносят тепло из эмиттерной области в коллектор, что должно приводить к возникновению пропорциональной току эмиттера разности температур. Этот эффект до настоящего времени не учитывается из-за его незначительной величины.

### 3. Эффекты в средах с переносом заряда молекулярными наночастицами

Во всех веществах существуют многоатомные или многомолекулярные комплексы, представляющие собой наночастицы — „макромолекулы“, аналогичные фуллеренам углерода. В твердых телах их принято называть кластерами. В газообразных и жидких средах такими наночастицами являются зародыши или включения других фаз. Концентрация и размеры зародышей новой фазы возрастают при приближении к области фазового перехода. Исследования последних лет [20,21] показали, что зародыши новых фаз монодисперсны, т.е. имеют практически одинаковые размеры, которые зависят как от свойств их вещества, так и от свойств основной фазы. При изменении состава среды зародыши меняют свои размеры скачком. Минимальные размеры наночастиц обычно находятся в пределах от долей нм до нескольких нм. Наночастицы второй фазы при достаточно большой концентрации могут образовывать в основной фазе свою подрешетку, структура и свойства которой зависят от концентрации, предыстории, температуры, состава и от других факторов, в том числе внешних. Такую среду следует рассматривать как двухфазную.

Наночастицы второй фазы и окружающая их среда имеют разные электрохимические потенциалы. В вакууме и в газовой среде роль разности электрохимических потенциалов играет энергия сродства к электрону атомов или молекул вещества наночастицы ( $w$ ). Их разность должна быть скомпенсирована соответствующей разностью электрических потенциалов  $\varphi$ . На контактирующих фазах должны быть электрические заряды противоположных знаков. Знак заряда, возникающего на зародыше или включении другой фазы, определяется знаком разности электрохимических потенциалов.

Зародыши новой фазы минимального размера названы фазонами [6,22]. Минимальный размер зародыша  $d_0$  определяется из условия, что единичный электрический заряд  $q$  при емкости фазона  $c$  в основной фазе с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  обеспечивает формирование требуемой разности электрических потенциалов  $\varphi$  [22,23]:

- минимальный размер фазона  $d_0$  [нм] =  $3.6/\varepsilon\varphi$ ,
  - подвижность (по закону Стокса)  $\mu$  [см<sup>2</sup>/В·с] =  $\varepsilon\varphi/6\pi\eta = 5.3 \cdot 10^{-7} \varepsilon\varphi/\eta$ ,
  - коэффициент диффузии  $D$  [см<sup>2</sup>/с] =  $4.6 \cdot 10^{-11} \varepsilon\varphi T/\eta$ ,
- где  $T$  — температура в К,  $\varphi$  — потенциал в В,  $\eta$  — вязкость основной фазы в П.

В двухфазной среде проявляются новые физические явления: термоэлектрические, термо- и электрогравитационные и др. [24].

При наличии в среде градиента температуры формируется диффузионный поток фазонов. В зависимости от соотношения плотностей вещества фазонов и основной фазы в гравитационном поле фазоны будут либо

опускаться, либо всплывать. Фазоны заряжены, поэтому их поток сопровождается протеканием электрического тока. Фазоны переносят энергию, поэтому их движение приводит к возникновению градиента температуры. Подобные электрофизические эффекты будут наблюдаться и при механических перемещениях как самой среды, так и комплексов в ней.

### 4. Явления в области фазовых переходов в жидких кристаллах

Термоэлектрические и другие электрофизические явления в области фазовых переходов ярко проявляются в жидкокристаллических веществах.

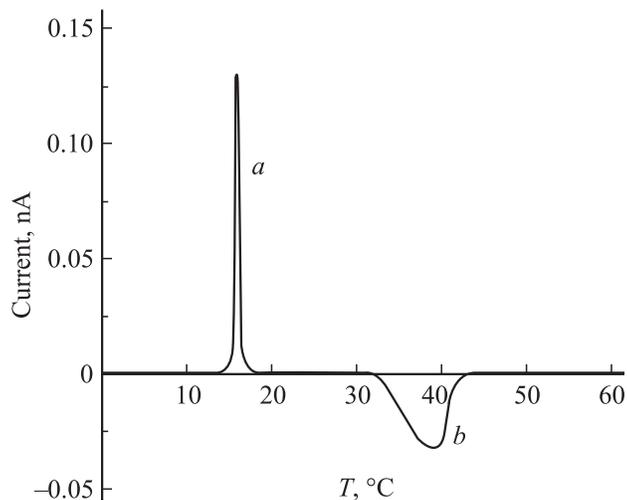
**Возникновение разности электрических потенциалов** при фазовом переходе на границе фаз обнаружено впервые в жидких кристаллах [3] и исследовано в [25–28]. Обнаруженный эффект был объяснен неодинаковым сродством к носителям зарядов разного знака в данной фазе и назван авторами термодиэлектрическим. В монографии [29] отмечается, что термодиэлектрический эффект возникает при кристаллизации и плавлении любых кристаллов. Позднее эффекты в области фазовых переходов были исследованы и в других средах. Далее приводятся результаты экспериментальных исследований электрофизических явлений в жидких кристаллах [5,30–32].

В расплавах или насыщенных растворах при понижении температуры формируются зародыши низкотемпературной фазы или растворенного вещества. Они имеют отличную от жидкой фазы плотность и другой электрохимический потенциал. Поэтому в гравитационном поле зародыши другой фазы будут тонуть или всплывать в зависимости от разности плотностей. Поскольку зародыши несут электрический заряд, то их движение сопровождается протеканием электрического тока.

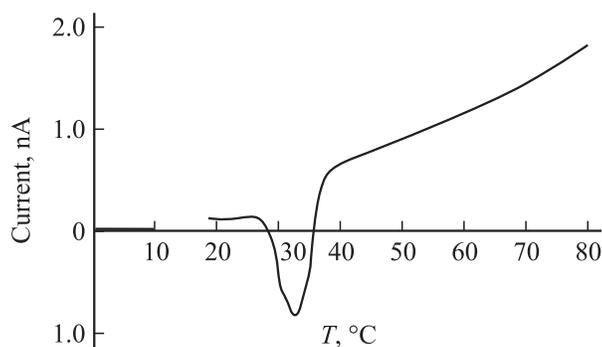
**ЭББА.** Низкотемпературная фаза жидкокристаллического вещества пара-этоксипенилиден-пара-бетиланилина (ЭББА) имеет большую плотность, поэтому под действием силы тяжести его зародыши опускаются.

Поскольку зародыши заряжены, в области фазового перехода даже при отсутствии внешнего электрического смещения (режим короткого замыкания) наблюдаются выбросы тока в одну сторону при охлаждении и в противоположную при нагревании — электрогравитационный эффект [5]. Температурная зависимость „разрядного“ тока в поле силы тяжести при охлаждении и нагревании приведена на рис. 3.

Полные количества переносимых зарядов при нагревании и охлаждении примерно равны, что подтверждает одинаковость размеров и заряда фазонов. При нагревании темп образования зародышей меньше, так как они образуются на нагреваемой поверхности, а при охлаждении они формируются в объеме жидкой фазы. Этим определяется существенно разная форма „разрядных“ кривых.



**Рис. 3.** Температурная зависимость разрядного тока в режиме короткого замыкания расплава ЭББА при охлаждении (а) и при нагревании (b).



**Рис. 4.** Температурная зависимость тока при постоянном электрическом смещении раствора холестерилкаприлата в декане (0.5N).

Электропроводность ЭББА в области фазового перехода определяется фазонами.

**Холестерилкаприлат** имеет большую плотность по сравнению с деканом. Поэтому формирующиеся при охлаждении зародыши растворенного в декане холестерилкаприлата под действием силы тяжести будут опускаться. В области фазового перехода перемещение заряженных зародышей приводит к протеканию электрического тока. Температурная зависимость тока в растворе холестерилкаприлата (0.5 N) в слое декана толщиной 1.5 см при постоянном смещении 95 В представлена на рис. 4.

В области фазового перехода вследствие электрогравитационного эффекта ток течет против внешнего электрического смещения. Фазоны „повисают“ в электрическом поле  $\sim 50$  В/см при отношении заряда фазона ( $q_f$ ) к его массе ( $m_f$ )  $q_f/m_f = 7.3$  Кл/г  $= 1.6 \cdot 10^{12}$  электрон/г. Оцененный из этих данных размер фазона составляет  $d_0 \sim 1$  мкм. Диэлектрическая

проницаемость декана  $\varepsilon \approx 2$ , расчетная разность электрохимических потенциалов холестерилкаприлата и декана  $\varphi \approx 2$  мВ.

## 5. Термоэлектрические и другие явления в воде

### 5.1. Фазоны льда и воды

В воде существуют зародыши льда — „макромолекулы“ льда. Электрохимический потенциал льда меньше, чем у чистой воды [33], поэтому в воде они несут положительный заряд. Вблизи 20°C разность электрохимических потенциалов равна  $\sim 15$  мВ и соответственно размер фазонов  $\sim 3$  нм с числом молекул 400–500. Согласно [34,35], действительно были обнаружены в воде флуктуации плотности размером  $\sim 3$  нм.

Примеси практически не входят в лёд, поэтому разность электрохимических потенциалов зависит только от типа и концентрации примесей в воде, т.е. от величины рН. Разность электрохимических потенциалов при разных температурах [33] и рассчитанные по этим данным подвижность, коэффициент диффузии фазонов и концентрация в них молекул  $n_f$  приведены в таблице.

Параметры фазонов льда

$T, ^\circ\text{C}$	0	10	20
$\varphi, \text{мВ}^*$	6.7	10.9	15
$d_0, \text{нм}$	6.1	3.9	3.0
$\mu, 10^{-5} \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	1.7	3.7	6.4
$D, 10^{-6} \text{см}^2/\text{с}$	0.46	1.0	1.8
$n_f, \text{см}^{-3}$	$5.6 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	670

*Примечание.* \* По данным [33].

Зародыши льда могут образовывать в воде свою решетку, свойства и структура которой зависят от температуры, от предыстории воды, от состава и концентрации примесей в ней, от внутренних движений и других факторов, в том числе внешних (магнитное поле и др.). Вода является двухфазным раствором с достаточно высокой концентрацией однородных наночастиц — „макромолекул“ льда.

Двухфазность воды, возможно, объясняет и ее аномальные свойства, в том числе проявляющиеся при „специфических“ воздействиях.

По нашим оценкам [24], в условиях термодинамического равновесия в чистой воде при 0°C доля фазонов льда в воде  $\delta < 1\%$ , при комнатной температуре  $\delta < 10^{-4}\%$ . Фаза льда имеет меньшую плотность. Увеличение доли фазы льда и приводит к уменьшению плотности воды при понижении температуры.

## 5.2. Электрические явления при замерзании воды

Возникновение электрических потенциалов при фазовом переходе вода–лёд подробно исследовано в [4]. При скорости роста льда 1 мкм/с между вырастающим льдом и электродом в чистой воде возникает разность электрических потенциалов более 60 В, причем лёд заряжается положительно [4]. В воде, содержащей  $10^{-7}$  М  $\text{NH}_4\text{SO}_4$ , возникает разность потенциалов более 200 В, причем лёд заряжается положительно [4]. В растворе воды с  $\text{HCl}$  лёд захватывает только положительные ионы  $\text{H}^+$ . Знак и величина возникающей разности потенциалов между нарастающим слоем льда и электродом в водном растворе зависят от типа и концентрации растворенных ионов. Разность потенциалов определяется величиной рН и может даже сменить знак с положительного на отрицательный.

Авторы [4] не приводят объяснения столь больших величин разности потенциалов. Обнаруженные в [4] эффекты практически не обсуждались (см. [35-37]) и разумного объяснения не получали [34].

По данным [4], один положительный электрический заряд в чистой воде приходится на  $\sim 3 \cdot 10^7$  оседающих молекул (по объему шар диаметром  $\sim 100$  нм). Доля фазонов льда  $\delta$  в потоке воды примерно равна отношению количества молекул в фазоне к количеству молекул в оседающем комплексе воды, т.е.  $\delta \approx (670/3) \cdot 10^{-7} \approx 2.2 \cdot 10^{-5}$ , что по порядку величины близко к доле, оцененной из температурной зависимости плотности воды,  $\delta \sim 10^{-6}$ . Учитывая приближенный характер оценок использованных параметров, такое качественное совпадение подтверждает корректность развиваемой модели. По этим данным, в потоке замерзающей воды концентрация однократно заряженных фазонов составляет  $N_f \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

При скорости роста льда  $\sim 1$  мкс/с на  $1 \text{ см}^2$  охлаждаемой поверхности оседает  $\sim 2 \cdot 10^{11}$  элементарных электрических зарядов в секунду, т.е. протекает электрический ток  $I \approx 2 \cdot 10^{-8}$  А. Этот ток приведет к возникновению электрического поля  $E = I\sigma^{-1}$ . Электропроводность чистого льда равна  $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-9} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}$ , поэтому этот ток вызывает в нем электрическое поле  $E \approx 20 \text{ В/см}$ . В зависимости от рН воды величины тока и возникающего электрического поля могут изменяться в широких пределах, вплоть до смены знака, что и обнаружено в [4].

## 5.3. Термоэлектрический и электрогравитационный эффекты

Положительно заряженные фазоны льда в электрическом поле  $E$  перемещаются из области вблизи анода, в которой они рождаются с выделением энергии конденсации  $Q_f$ , в область вблизи катода, где они плавятся с поглощением этой же энергии. В электрическом поле поток энергии  $Q = \mu E \delta \rho Q_f S$ . В стационарных

условиях этот поток уравнивается теплопроводностью  $\lambda S dT/dx$ . Здесь  $\rho$  — плотность,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности воды,  $S$  — площадь. Возникающий градиент температур есть  $dT/dx \approx \mu E \delta \rho Q_f / \lambda$ . При  $T = 0^\circ\text{C}$  в воде возникает градиент температуры  $dT/dx \approx 4 \cdot 10^{-4} \text{ К/см}$ , при  $8^\circ\text{C}$  он уменьшается примерно на порядок.

При наличии в воде градиента температуры формируется диффузионный поток фазонов, создающий электрический ток  $qD\{\partial(mN_f)/\partial T\}dT/dx$ , уравниваемый током проводимости  $\sigma E$ . Возникающее электрическое поле  $E \approx \{qD\partial(mN_f)/\partial T\}\sigma^{-1}dT/dx$  имеет малую величину из-за высокой электропроводности воды. Вклад фазонов льда в электропроводность также мал.

При расположении холодной зоны внизу в гравитационном поле в воде возникает поток фазонов льда вверх, что приведет к возникновению разности электрических потенциалов — электрогравитационный эффект [5,23,24].

**Фазоны льда и воды в воздухе.** Энергия сродства к электрону молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в воздухе равна 0.9 эВ, поэтому фазоны воды и льда несут отрицательный заряд. При комнатной температуре размер фазона воды в воздухе  $d_0 \approx 4$  нм, вязкость воздуха при  $T = 20^\circ\text{C}$   $\eta = 1.7 \cdot 10^{-6}$  П и подвижность  $\mu \approx 0.26 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . Фазоны воды объединяются в многозарядные полифазоны. Равновесный заряд полифазона воды и льда диаметром  $d$  при слиянии равен  $Q \approx q(d/d_0)$ .

Земля заряжена отрицательно, вблизи поверхности электрическое поле имеет величину  $E \approx 130 \text{ В/м}$ . Под действием этого поля отрицательно заряженные полифазоны воды должны подниматься вверх против силы тяжести. Полифазоны повиснут в воздухе при размере  $d \sim 1$  мкм с зарядом  $\sim 250q$ , что примерно соответствует размеру капель тумана.

Сформированные при слиянии фазонов капли дождя (льда) диаметром 1 мм должны иметь отрицательный заряд  $Q \approx 2.5 \cdot 10^6 q \approx 4 \cdot 10^{-13}$  Кл. Если предположить, что все капли дождя имеют диаметр  $\sim 1$  мм и соответствующие электрические заряды, то при средней силе дождя  $\sim 1$  мм/ч будет протекать электрический ток (отрицательных зарядов к земле)  $\sim 10^{-12} \text{ А/см}^2 = 10^{-8} \text{ А/м}^2 = 10^{-2} \text{ А/км}^2$ .

Энергия сродства молекулы воды  $\text{H}_2\text{O}$  к протону  $\text{H}^+$   $w = 7.23$  эВ. Фазоны оксония ( $\text{H}_3\text{O}$ ) в воздухе будут заряжены положительно, иметь диаметр  $d_0 \approx 0.5$  нм и подвижность  $\sim 2 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . В электрическом поле Земли они будут опускаться.

## 5.4. Явления в других средах

Электромагнитным полем должны сопровождаться волны воды в морях и океанах, текущие воды в реках, в том числе и подземных. Возможно, именно электромагнитные поля подземных рек и способствуют обнаружению их „лозоискателями“.

**Кровь** — раствор на основе воды — заряжена относительно стенок кровеносных сосудов. Находящиеся в крови эритроциты и другие частицы заряжены относительно плазмы крови. Следовательно, течение крови и перемещение находящихся в ней частиц сопровождаются электрическим током и соответствующим электромагнитным полем. Внешнее магнитное поле должно влиять на течение крови и движение находящихся в ней заряженных микрочастиц. Возможно, эти явления могут быть одной из причин магниточувствительности людей.

**Вирусы** являются минимальными биологическими объектами. Существует минимальный размер, который имеют разные вирусы; например, вирусы полиомиелита, желтой мозаики турнепса, ящура и ряда других имеют размер 28 нм. Такие вирусы можно принять за элементарные биологические фазоны с единичным отрицательным электрическим зарядом. По их размеру энергия сродства к электрону вирусов должна быть  $\sim (130-150)$  мэВ. Наличие электрического заряда надо учитывать при анализе поведения вирусов в различных средах.

## Список литературы

- [1] В.И. Стафеев. ФТП, **2**, 438 (1960) [V.I. Stafeev. Soviet Phys. Solid State, **2**, 406 (1960)].
- [2] В.П. Пономаренко, В.И. Стафеев. Тр. МФТИ. Сер. Радиотехника и электроника, № 7, 57 (1974).
- [3] J. Ribeiro Costa. Anais. Acad. Brasil. Cienc., **17**, 2 (1944).
- [4] T.J. Wirkman, S.E. Reyndlis. Phys. Rev., **78** (3), 254 (1950).
- [5] А.С. Бабаев, А.И. Богданов, В.И. Стафеев. Электрохимия, **12** (7), 1168 (1976).
- [6] В.И. Стафеев. ФТП, **21** (4), 730 (1987).
- [7] R.N. Holl. Sol. St. Electron., **2**, 115 (1961).
- [8] M.A. Melehy. J. Appl. Phys., **33**, 2100 (1962).
- [9] W.M. Billis. J. Appl. Phys., **34** (6), 1648 (1963).
- [10] З.М. Лукшиер, Н.В. Коломоец. ФТП, **7**, 172 (1973).
- [11] В.И. Стафеев, Э.И. Каракушан. *Магнитодиоды. Новые полупроводниковые приборы с высокой чувствительностью к магнитному полю* (М., Наука, 1975).
- [12] A. Blicher. *Thyristor Physics* (Springer-Verlag, N.Y.-Heidelberg-Berlin, 1976).
- [13] А.Г. Алексеев. Неопубликованные данные (М., НИИПФ, 1976).
- [14] K.P. Pipe, R.I. Ram. Phys. Rev. B, **66**, 125 316 (2002).
- [15] В.И. Стафеев, В.П. Пономаренко. *Тез. докл. II Украинской науч. конф. по физике полупроводников* (Черновцы-Вижница, 2004) т. 1, с. 62.
- [16] В.И. Стафеев. В сб.: *Высокие технологии в промышленности России (материалы и устройства функциональной электроники и нанофотоники)* [Матер. XI Межд. науч.-техн. конф. (М., МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005) с. 270].
- [17] В.И. Стафеев. Прикл. физика, № 5, 29 (2007).
- [18] J. Tauc, J. Trousil. Czech. J. Phys., **3**, 120 (1953).
- [19] Л.А. Бовина, В.И. Стафеев. *Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$*  (М., Наука, 1986) гл. 8, с. 246.
- [20] И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков. Оптич. журн., **68** (11), 58 (2001).

- [21] М.Г. Мильвидский, В.В. Чалдышев. ФТП, **32** (5), 513 (1998).
- [22] В.И. Стафеев. В сб.: *Электрические свойства жидких кристаллов* (Душанбе, Ирфон, 1982) с. 5.
- [23] В.И. Стафеев. ЖТФ, **56** (9), 1769 (1986).
- [24] В.И. Стафеев. Прикл. физика, № 4, 31 (2005).
- [25] J. Ribeiro Costa. Anais. Acad. Cienc., **22**, 3 (1950).
- [26] A.D. Tavares. Anais. Acad. Brasil. Cienc., **31**, 3 (1959).
- [27] А.М. Мельникова. Кристаллография, **14**, 548 (1959).
- [28] А.П. Капустин, З.Х. Куватов, А.Н. Трофимов. Кристаллография, **18** (3), 647 (1973).
- [29] А. Адамчик, З. Стругальский. *Жидкие кристаллы*, пер. с польск. под ред. И.Г. Чистякова (М., Сов. радио, 1979).
- [30] А.С. Бабаев, А.И. Богданов, В.И. Стафеев. В сб.: *Электрические свойства сложных полупроводников и кристаллов* (Душанбе, Дониш, 1978) с. 182.
- [31] А.С. Бабаев, А.И. Богданов, В.И. Стафеев. В сб.: *Электрические свойства сложных полупроводников и кристаллов* (Душанбе, Дониш, 1978) с. 128.
- [32] А.С. Бабаев, Б.Т. Тешаев, В.И. Стафеев. Журн. физ. химии, **52** (6), 1412 (1978).
- [33] В.М. Вдовенко, Ю.В. Гуриков, Е.К. Легин. В сб.: *Структура и роль воды в живом организме* (Л., Изд-во ЛГУ, 1966) с. 3.
- [34] И.З. Фишер, В.И. Адамович. Журн. структурной химии, **4** (6), 819 (1966).
- [35] Г.Н. Зацепина. *Свойства и структура воды* (М., Изд-во МГУ, 1974).
- [36] О.Я. Самойлов. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов* (М., Изд-во АН СССР, 1957).
- [37] Д. Эйзенберг, В. Кауцман. *Структура и свойства воды* (Л., Гидрометеиздат, 1975).

Редактор Л.В. Шаронова

## Thermoelectric phenomena in semiconductor structures with nonequilibrium charge carriers and nanoparticles

V.I. Stafeev

State Scientific Center of Russian Federation  
„RD & P Center ORION“,  
111123 Moscow, Russia

**Abstract** Thermoelectric and other electrophysical effects caused by forward current in semiconductor structures with  $n-p$  junctions have been considered. Heat transport direction is opposite to that of common Peltier effect, its value is several orders greater. The capability of cooling systems based on these phenomena has been estimated. The sizes of some elementary structural units of condensed phase have been calculated. Thermoelectric, electro-gravitational and other phenomena have been experimentally investigated in materials where electrical charge carriers are multimolecular nanostructures called by other phase germs.