

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 32 (1959)
Heft: I

Artikel: Über die Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Leitungsvorgänge in Halbleitern
Autor: Czaja, W.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-112994>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 10.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Über die Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Leitungsvorgänge in Halbleitern

von W. Czaja *)

(20. XII. 58)

Summary: The thermodynamic theory of irreversible processes is applied to conduction phenomena in semiconductors. The principle of minimum entropy-production in a stationary state of a system is discussed under most general conditions. It is assumed to have an unequal number of even and odd forces with additional conditions between these forces. Some isothermal as well as non isothermal effects are calculated: general equations governing the behaviour of the isothermal p - n -junction are derived and the heat conductivity of a homogenous semiconductor under various conditions is calculated. Further applications of the theory are discussed.

1. Einleitung

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass eine konsequente Anwendung der Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse geeignet ist, die Leitungsvorgänge in Halbleitern in sehr allgemeiner Art zu beschreiben. Insbesondere ist es das Ziel dieser Untersuchungen, eine – auch vom Standpunkt der Thermodynamik irreversibler Prozesse – klare Formulierung des Problems und des verwendeten Modells zu geben. Wir werden uns eingehend mit den stationären Zuständen befassen und sehen, dass sich dieser mit der thermodynamischen Methode leicht formulierbare Begriff als sehr nützlich erweist. Unseren Rechnungen legen wir als Modell einzig die Vorstellung des Elektronen-Löcher-Gases zugrunde. Alles weitere folgt dann aus dem Formalismus der Thermodynamik irreversibler Prozesse.

Vor allem TAUC¹⁾²⁾ und PRICE³⁾⁴⁾⁵⁾ haben eine Reihe von Arbeiten publiziert, die sich mit den thermoelektrischen Effekten in Halbleitern befassen. Die Autoren benützen dabei phänomenologische Methoden, die sich mehr oder weniger auf die Thermodynamik irreversibler Prozesse stützen. Unserem Vorgehen am nächsten kommen²⁾ und⁴⁾. Im Vergleich

*) Institut für angewandte Physik der Universität Basel.

zu diesen Arbeiten haben wir uns bei unseren Untersuchungen der Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse in vollem Umfange bedient. Die Ergebnisse unserer Rechnungen sind daher sehr allgemein, wie wir an zwei Beispielen erläutern wollen:

1. Es ist leicht möglich, eine in sich konsistente Verallgemeinerung der Gleichungen anzugeben, welche das Verhalten eines stromdurchflossenen p - n -Überganges beschreiben. Im Prinzip können beliebige Rekombinationsmechanismen in Betracht gezogen werden.

2. Aus den allgemeinen Grundgleichungen leiten wir die Ausgangsgleichungen zur Berechnung der thermoelektrischen Effekte ab. Im weiteren Verlauf der Rechnungen befassen wir uns aber dann speziell mit der Wärmeleitung und erhalten in einem Halbleiter je nach den vorliegenden Bedingungen verschiedene Wärmeleitfähigkeiten.

In diesem Rahmen sei noch erwähnt, dass VAN VLIET⁶⁾ kürzlich in anderem Zusammenhang die Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Erzeugungs- und Rekombinations-Vorgänge von Elektronen und Löchern angewendet hat.

Abschliessend sei bemerkt, dass man bei der phänomenologischen Be trachtungsweise von vornherein darauf verzichtet, irgendwelche Koeffizienten zu berechnen. Andererseits eröffnet aber gerade diese Methode einen Weg, das komplizierte Zusammenwirken der einzelnen Vorgänge in Halbleitern auf Grund allgemeiner Gesetzmässigkeiten verhältnismässig einfach zu behandeln.

2. Die Grundgleichungen

Wir werden uns mit drei Problemen beschäftigen.

1. Auf Grund welcher Überlegungen ist die Thermodynamik irreversibler Prozesse auf Halbleiter anwendbar, wie lauten die Voraussetzungen?

2. Wie lauten die Grundgleichungen?

3. Welches sind die Grenzen des Geltungsbereiches dieser Methode?

Die Leitungselektronen in Halbleitern sind praktisch frei, ihre effektive Masse kann als nahezu konstant betrachtet werden, wenigstens so lange wir uns mit Leitungsphänomenen befassen. Ferner ist die Wechselwirkung der Elektronen miteinander vernachlässigbar. Die Leitungselektronen in einem Halbleiter verhalten sich also wie ein ideales Gas. Da in der Halbleiterphysik gewisse Erscheinungen nur unter Hinzunahme des Begriffes der Löcher erklärbar sind, handelt es sich um ein ideales Gas mit zwei Komponenten, und zwar eine Komponente bestehend aus Elektronen mit einer Konzentration n und die zweite Komponente bestehend aus Löchern mit der Konzentration p . n und p werden in Mol pro cm^3 angegeben. Die Komponenten weisen pro Mol die Ladung — F bzw.

$+ F$ auf. F ist die Faradaysche Äquivalentladung $F = 96494 \text{ As/Mol}$. Beide Komponenten können gemäss der Reaktionsgleichung

$$n + p \rightleftharpoons 0$$

miteinander reagieren. Diese Reaktionsgleichung beschreibt die Rekombination und Erzeugung der freien Ladungsträger. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist die Temperatur dieses nicht entarteten Elektronen-Löcher-Gases gleich der Temperatur des Gitters. Bei der Untersuchung von Nichtgleichgewichtszuständen beachte man, dass die Wechselwirkung zwischen den Leitungselektronen und dem Gitter klein ist. Weiter ist die Wärmekapazität des Gitters, und in den meisten Fällen auch seine Wärmeleitfähigkeit, sehr viel grösser als die des Elektronengases; daher wird die im Gleichgewicht im Halbleiter (und damit auch im Elektronen-Löcher-Gas) sich einstellende Temperatur schliesslich durch die Eigenschaften des Gitters bestimmt. Das Gitter seinerseits wird nun durch die Wärmemenge, welche bei den im Elektronen-Löcher-Gas ablaufenden irreversiblen Prozessen entsteht, aufgeheizt.

Dass wir hier trotzdem nur das Elektronen-Löcher-Gas betrachten, hat zwei Gründe. Zunächst können wir dieses Gas stets als Teilsystem eines ganzen Systems behandeln. Weiter kommt es bei stationären Zuständen nicht auf die Wärmekapazität des Gitters und bei stationären Zuständen mit vorgeschriebener Temperaturverteilung auch nicht auf seine Wärmeleitfähigkeit an, solange wir die zur Aufrechterhaltung des Zustandes benötigte Leistung ausser acht lassen. Mit diesen Vorbehalten können wir also unsere Betrachtungen auf das Elektronen-Löcher-Gas beschränken. Schliesslich setzen wir die Halbleiter durchwegs als isotrop voraus und bemerken dazu, dass bereits ein isotropes Modell*) die wesentlichen Eigenschaften eines Halbleiters liefert⁷⁾.

Nun können wir die Grundgleichungen aufstellen und verweisen für die Begründung unseres Vorgehens auf DE GROOT⁸⁾ sowie MEIXNER⁹⁾ und¹⁰⁾. Wir formulieren zuerst die Erhaltungssätze pro Volumeneinheit für die Energie sowie die Konzentrationen jeder Komponente.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{W} + (\vec{J}_1, \vec{E}) - \Phi \operatorname{div} \vec{J}_1, \quad (1)$$

$$- F \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_n = - F \Gamma, + F \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \vec{J}_p = + F \Gamma. \quad (2)$$

Hierin bedeutet U die innere Energie des gesamten Gases pro Volumen, \vec{W} den Energiestrom ohne Konvektionsanteil und \vec{J}_1 die gesamte elektrische Stromdichte. \vec{J}_1 enthält einen Anteil der Elektronen und einen

*) In diesem Sinne isotrop sind auch kubische Kristalle, solange wir von Deformationen absehen.

Anteil der Löcher $\vec{J}_1 = \vec{J}_n + \vec{J}_p$. \vec{E} bedeutet die elektrische Feldstärke, die mit dem Potential Φ über $\vec{E} = -\text{grad } \Phi$ verknüpft ist. Γ ist die «Netto-Erzeugungsrate» in Mol pro cm³ und sec. Eine negative Erzeugung tritt als Rekombination in Erscheinung. Ferner ist in der Schreibweise von (2) bereits berücksichtigt, dass Elektronen und Löcher nur paarweise erzeugt werden. Treten Trap-Niveaux oder die teilweise Ionisation von Störstellen in Erscheinung, so kann man dies durch Einführung weiterer Komponenten berücksichtigen.

Als wesentliche Voraussetzung wird in der Thermodynamik irreversibler Prozesse gefordert, dass die Gibbssche Beziehung

$$TdS = dU - \eta_n dn + \eta_p dp^*) \quad (3)$$

ihre Gültigkeit auch für Nichtgleichgewichtszustände behält. Dabei bedeutet S die Entropie pro Volumen. Da wir es mit Komponenten zu tun haben, die aus elektrisch geladenen Teilchen bestehen, treten in (3) an Stelle der chemischen Potentiale ζ_k pro Mol die elektrochemischen Potentiale η_k pro Mol in Erscheinung. Bezuglich der Definition der η_k verweisen wir auf Anhang I. Mit (1) und (2) lässt sich aus (3) eine Bilanz für die Entropie gewinnen

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} + \text{div} \left[\frac{\vec{W}}{T} + \frac{1}{T} \left(\vec{J}_n \frac{\zeta_n}{F} + \vec{J}_p \frac{\zeta_p}{F} \right) \right] = \\ = \frac{1}{T} \left\{ \vec{W}, -\frac{1}{T} \text{grad } T + \sum_{i=n,p} \vec{J}_i, \left(T \text{grad } \frac{\zeta_i}{TF} - \text{grad } \Phi \right) - \Gamma(\eta_n - \eta_p) \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Der zweite Term der linken Seite von (4) ist die Divergenz des durch T dividierten Entropiestromes, während die rechte Seite die Entropieerzeugung ϑ darstellt. ϑ ist eine Bilinearform in den Strömen $\vec{W}, \vec{J}_n, \vec{J}_p$ und Γ sowie den Kräften $-1/T \cdot \text{grad } T, \vec{X}_n, \vec{X}_p$ und $-(\eta_n - \eta_p)$. Dabei bedeuten

$$\vec{X}_n = \left(T \text{grad } \frac{\zeta_n}{TF} - \text{grad } \Phi \right), \quad \vec{X}_p = \left(T \text{grad } \frac{\zeta_p}{TF} - \text{grad } \Phi \right).$$

$T\vartheta$ bezeichnen wir als Energiedissipation, die wir in allgemeiner Form

$$T\vartheta = \sum_k J_k X_k$$

schreiben können. $T\vartheta$ ist positiv definit. Die Ströme J_k sind die zu den Kräften X_k konjugierten Variablen. Unter Kräften verstehen wir allgemein die einem bestimmten Problem angepassten unabhängigen Va-

*) Zur Begründung des Vorzeichens von η_p vgl. Anhang I.

riablen. In diesem Sinne führen wir später auch die elektrische Stromdichte als «Kraft» ein. $T\vartheta$ ist invariant bei linearen Transformationen der X_k . Die J_k sind also kontragredient zu den X_k .

Zwischen den so definierten Kräften und Strömen existieren noch weitere Beziehungen. Sie geben an, welche Kräfte Anlass zu den einzelnen Prozessen, das heisst Strömen geben. Wir beschränken uns auf lineare Ansätze zwischen den Kräften und Strömen und erwarten, dass im allgemeinen jeder Strom linear von allen Kräften abhängen wird. Diese phänomenologischen Ansätze vereinfachen sich jedoch auf Grund allgemeiner Symmetrieeigenschaften zu

$$\begin{aligned}\vec{W} &= -\frac{a}{T} \operatorname{grad} T + b'_n \vec{X}_n + b'_p \vec{X}_p, \\ \vec{J}_n &= -\frac{b''_n}{T} \operatorname{grad} T + c_{nn} \vec{X}_n + c_{np} \vec{X}_p, \\ \vec{J}_p &= -\frac{b''_p}{T} \operatorname{grad} T + c_{pn} \vec{X}_n + c_{pp} \vec{X}_p, \\ \Gamma &= -\delta(\eta_n - \eta_p).\end{aligned}\tag{6}$$

Aus diesen Symmetrieeigenschaften folgern wir für einen isotropen Halbleiter, dass die Koeffizienten a, b'_n, b'_p, b''_n usw. keine Tensoren, sondern Skalare sind. Ferner hängen die Vektoren $\vec{W}, \vec{J}_n, \vec{J}_p$ nicht vom Skalar $(\eta_n - \eta_p)$ ab, und umgekehrt ist der Skalar Γ keine Funktion der Vektoren $-1/T \cdot \operatorname{grad} T, \vec{X}_n$ und \vec{X}_p , weil eine Kraft mit bestimmten Symmetrieeigenschaften keinen Strom mit davon verschiedenen Symmetrieeigenschaften erzeugen kann*). Die phänomenologischen Beziehungen (6) sind in dem Sinne linear, als die Koeffizienten a, b'_n, b'_p, b''_n usw. nicht von den Kräften, das heisst von den Abweichungen vom Gleichgewichtszustand abhängen sollen. Hingegen werden sie im allgemeinen noch von den Zustandsvariablen im Gleichgewicht abhängen, so zum Beispiel von der Temperatur, den Konzentrationen n und p usw.

Definieren wir Kräfte und Ströme in dieser Art, so bestehen zwischen den 10 Koeffizienten der Gleichung (6) die Onsager-Casimirschen Beziehungen

$$\begin{aligned}b'_i &= -b''_i = b_i, \quad (i = n, p), \\ c_{np} &= c_{pn}.\end{aligned}$$

Bei linearen Transformationen von Kräften und Strömen gelten auch für die Koeffizienten der neuen Grössen wieder Onsager-Casimirsche

*) Sogenanntes Curiesches Theorem. In allgemeiner Form ist dies wohl zuerst von P. CURIE erkannt worden. Vgl. P. CURIE, Oeuvres, Gauthier Villars, Paris (1908), S. 127, sowie DE GROOT⁸⁾ und MEIXNER¹⁰⁾.

Beziehungen. Aus der Definition des Elektronen- bzw. Löcherstromes \vec{J}_n und \vec{J}_p folgt, dass in (6) $c_{np} = c_{pn} = 0$ und $c_{nn} = \sigma_n$, $c_{pp} = \sigma_p$ ist. σ_n und σ_p bedeuten wie üblich den Anteil der Elektronen bzw. Löcher an der elektrischen Leitfähigkeit*). Aus (6) wird somit

$$\vec{W} = -\frac{a}{T} \operatorname{grad} T + b_n \vec{X}_n + b_p \vec{X}_p, \quad (6a)$$

$$\vec{J}_n = \frac{b_n}{T} \operatorname{grad} T + \sigma_n \vec{X}_n, \quad (6b)$$

$$\vec{J}_p = \frac{b_p}{T} \operatorname{grad} T + \sigma_p \vec{X}_p, \quad (6c)$$

$$\Gamma = -\delta(\eta_n - \eta_p). \quad (6d)$$

Zu den Gleichungen (1), (2), (4), (6a) bis (6d) tritt noch eine Beziehung zwischen dem elektrostatischen Potential Φ und der Ladungsverteilung mit den Donator- und Acceptor-Konzentrationen N_d und N_a hinzu

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = -\frac{F}{\epsilon} (N_d - N_a + p - n). \quad (7)$$

Im homogenen Halbleiter herrscht Neutralität und es folgt aus (7) in diesem Falle die Divergenzfreiheit des elektrischen Feldes sowie

$$dn = dp.$$

Abschliessend wollen wir einige Bemerkungen über die Gültigkeit der soeben aufgestellten Grundgleichungen machen. Zunächst sei wiederum auf die Seite 3 zitierten Arbeiten verwiesen, sowie auf die Untersuchungen von REIK¹¹). Aus diesen Arbeiten ist zu entnehmen, dass die Gültigkeit von (3) auch im Nichtgleichgewicht zutrifft, solange die Abweichungen vom Gleichgewicht genügend klein sind. Bei Gasen lassen sich zur Abgrenzung dieses Geltungsbereiches, wohldefinierte Ungleichungen angeben. Der Anwendungsbereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse ist unter diesen Einschränkungen immer noch überraschend gross (vgl. besonders MEIXNER¹⁰)). Bei der Anwendung auf Halbleiter erwarten wir ganz entsprechende Ungleichungen für den Anwendungsbereich der Thermodynamik irreversibler Prozesse**). Auf dieses Problem soll jedoch hier nicht näher eingegangen werden. Der lineare Ansatz zwischen Kräften und Strömen ist bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht sicher berechtigt. Die Erfahrung zeigt, dass die Gleichungen (6a), (6b) und (6c)

*) $\sigma_n = F\mu_n n$, $\sigma_p = F\mu_p p$, ferner sind $-\mu_n$ und $+\mu_p$ die Beweglichkeiten der Elektronen und Löcher. Ausserdem gilt $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$.

**) So ergibt sich zum Beispiel die Grenze des low-injection- und des high-injection-Gebietes in der Basis eines $p-n-p$ -Transistors aus der Bedingung, dass die Änderung der Elektronenkonzentration über eine Debye-Länge von der Grössenordnung der Gleichgewichtskonzentration wird.

für alle praktisch auftretenden Fälle genügen. Gleichung (6d) ist in ihrem Geltungsbereich eher eingeschränkt. Die Annahme grosser Abweichungen vom Reaktionsgleichgewicht, wie sie zum Beispiel im gehemmten Reaktionsgleichgewicht auftreten können, bedeutet nicht notwendig, dass die Thermodynamik irreversibler Prozesse nicht angewendet werden kann. In höherer Näherung wäre (6d) dann durch

$$\Gamma = - \sum_k \delta_k (\eta_n - \eta_p)^k$$

zu erweitern. Diese Verallgemeinerung liesse sich in unseren Rechnungen berücksichtigen, wir wollen jedoch darauf verzichten. Es sei noch darauf hingewiesen, dass der Ansatz

$$\Gamma = - \delta(\eta_n - \eta_p)$$

vom physikalischen Standpunkt aus begründeter ist, als der in der Literatur häufig benützte

$$\Gamma = - r(n\dot{p} - n_i^2).$$

Die Aussagen beider Beziehungen sind im Falle genügend kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht identisch («lineare Rekombination»).

3. Thermodynamisches Gleichgewicht und stationäres Gleichgewicht

Als eine Anwendung der soeben abgeleiteten Grundgleichungen untersuchen wir die Bedingungen für das thermodynamische und das stationäre Gleichgewicht in einem Halbleiter.

Thermodynamisches Gleichgewicht

Die Entropie eines abgeschlossenen Systems ist im thermodynamischen Gleichgewicht ein Maximum. Demnach verschwindet im Gleichgewicht die gesamte Entropieerzeugung. Weiter können wir die gesamte Entropieerzeugung als Raumintegral über die lokale Entropieerzeugung ϑ schreiben. Im thermodynamischen Gleichgewicht ist also der Integrand dieses Integrals, das heißt ϑ selber, gleich null. Unter Berücksichtigung der phänomenologischen Ansätze zwischen Kräften und Strömen bedeutet $\vartheta = 0$, dass entweder alle Ströme oder alle Kräfte verschwinden. Fordern wir, dass die Kräfte im Gleichgewicht null sind, so bedeutet dies*)

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \operatorname{grad} T &= 0, \\ T \operatorname{grad} \frac{\xi_i}{TF} - \operatorname{grad} \Phi &= 0, \quad (i = n, p), \\ \eta_n - \eta_p &= 0. \end{aligned} \tag{8}$$

*) Wenn Kräfte und Ströme wie im 2. Abschnitt gewählt werden.

Aus den Grundgleichungen erhält man dann die Aussagen, dass die Temperatur örtlich und zeitlich konstant ist, dass das elektrochemische Potential ort- und zeitunabhängig wird, sowie dass überall chemisches Gleichgewicht herrscht, η_n also stets gleich η_p ist. Ferner sind die Konzentrationen zeitunabhängig aber nicht notwendig ortsunabhängig. Die Ortsabhängigkeit der Konzentration ist eine Frage des Verlaufs des Potentials. Variiert grad Φ , so erhält man einen Gleichgewichtszustand von der Art des atmosphärischen Gleichgewichts. Ein Beispiel für einen derartigen Zustand ist ein stromloser p - n -Übergang. Aus

$$\begin{aligned} \text{grad } \eta_n &= 0, \\ \eta_n &= \eta_p, \end{aligned} \tag{8a}$$

lassen sich zusammen mit (7) bei vorgegebenem Potentialverlauf die Konzentrationen als Funktionen des Ortes berechnen. In einem homogenen Halbleiter, das heisst $\Phi = \text{const.}$, folgt aus dem Massenwirkungsgesetz $\eta_n = \eta_p$ mit (A1), (A2) und (A3)*)

$$n \cdot p = N_0 P_0 e^{-\Delta E / RT}, \tag{9}$$

wobei als Abkürzung

$$\Delta E = E_L - E_V$$

benutzt wurde. (9) gilt offenbar sehr allgemein, insbesondere auch dann noch, wenn wir einen Ansatz der Art $\Gamma = -\sum_k \delta_k (\eta_n - \eta_p)^k$ machen. Die Aussage des Massenwirkungsgesetzes bezieht sich hier auf die Bruttoreaktion der Erzeugung und Rekombination von freien Elektronen und Löchern und ist somit unabhängig vom Vorhandensein von Trap-Niveaus.

Zur Frage, ob die aus $\vartheta = 0$ gezogenen Folgerungen (8) die einzigen möglichen sind, sei auf die Literatur verwiesen (vgl. zum Beispiel MEIXNER⁹), DE GROOT⁸).

Das stationäre thermodynamische Gleichgewicht

Wie DE GROOT⁸) verstehen wir unter dem stationären thermodynamischen Gleichgewicht den Zustand, der sich in einem offenen System einstellt, wenn der Wert einer (oder mehrerer) Kräfte durch irgendwelche äussern Massnahmen zeitlich konstant vorgeschrieben wird. Der Zustand des stationären Gleichgewichts ist durch die Bedingung minimaler Entropieerzeugung charakterisiert. Geben wir ϱ Kräfte vor, so stellt sich ein stationärer Zustand ϱ . Ordnung ein. Wird speziell keine Kraft vorge-

*) Vgl. Anhang I.

schrieben, so liegt ein stationärer Zustand 0. Ordnung vor, der mit dem Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts identisch ist. Im Gleichgewicht ist das System dann von selbst abgeschlossen.

Die Berechnung der stationären Zustände ist nach dem soeben Gesagten leicht möglich. Ein System sei durch n unabhängige Ströme J_i und ebenso viele unabhängige Kräfte X_i charakterisiert. Zwischen den Kräften und den Strömen existieren die phänomenologischen Beziehungen

$$J_k = \sum_i a_{ki} X_i$$

($i, k = 1, \dots, \varrho, \varrho + 1, \dots, n$). Die ϱ ersten Kräfte seien vorgeschrieben. Aus der Bedingung der minimalen Entropieerzeugung im stationären Zustand

$$\left(\frac{\partial}{\partial X_k} \vartheta \right)_{X_j} = 0 \quad \begin{matrix} k = \varrho + 1, \dots, n \\ j = 1, \dots, n \neq k \end{matrix}$$

folgt mit dem phänomenologischen Ansatz und

$$T\vartheta = \sum_l \sum_m a_{lm} X_l X_m,$$

dass die restlichen $\varrho + 1, \dots, n$ Ströme null sind, wenn die phänomenologischen Koeffizienten a_{lm} den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen $a_{lm} = a_{ml}$ genügen. Dies ist stets dann der Fall, wenn sich alle Kräfte bezüglich der Zeitumkehr symmetrisch oder antisymmetrisch verhalten (vgl. DE GROOT⁸)). Diese Aussage haben wir nun zu verallgemeinern: Genügen nämlich die Koeffizienten a_{lm} den von CASIMIR erweiterten Onsagerschen Beziehungen

$$a_{lm} = -a_{ml},$$

sind also die zugehörigen Kräfte paarweise symmetrisch und antisymmetrisch bezüglich der Zeitumkehr, so folgt sofort, dass statt der $\varrho + 1, \dots, n$ restlichen Ströme J_k , die $\varrho + 1, \dots, n$ restlichen Kräfte X_k verschwinden. Im allgemeinen werden die Verhältnisse nicht so übersichtlich sein. Die Kräfte müssen bezüglich der Zeitumkehr nicht nur paarweise gerade und ungerade auftreten. Daher können sowohl symmetrische als auch antisymmetrische Beziehungen zwischen den phänomenologischen Koeffizienten vorliegen, und es wird notwendig, im einzelnen Fall abzuklären, welche Ströme und Kräfte im stationären Zustand verschwinden.

Weiter ist zu beachten, dass zwischen einzelnen Kräften und Strömen zusätzliche Bedingungen bestehen können (vgl. Anhang II). Im stationären Zustand ist dann die Entropieerzeugung unter Berücksichtigung dieser Nebenbedingungen zu einem Minimum zu machen. Dazu kann man

sich im konkreten Fall zum Beispiel der Methode der Lagrangeschen Multiplikatoren bedienen. In unseren folgenden Untersuchungen haben wir stets mit Systemen zu tun, deren stationäre Zustände nur mit den beiden soeben besprochenen Verallgemeinerungen behandelt werden können.

Wir haben bereits gesehen, dass der stromlose p - n -Übergang einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand darstellt. Im folgenden soll der stromdurchflossene p - n -Übergang als Beispiel für einen stationären Zustand behandelt werden. Von Interesse sind ein stationärer Zustand 1. Ordnung (nur \vec{J}_1 vorgeschrieben) und ein stationärer Zustand 2. Ordnung (\vec{J}_1 und $-1/T \cdot \text{grad } T$ vorgeschrieben). Wir betrachten also einen Halbleiter, der nicht ausschliesslich homogen ist, und werden daher die aus (7) und der Neutralität folgende Nebenbedingung (A8) nicht berücksichtigen. Es erweist sich zunächst als zweckmässig, die folgenden Kräfte einzuführen

$$-\frac{1}{T} \text{grad } T, \vec{J}_1, \vec{J}_2 \quad (10)$$

mit

$$\vec{J}_1 = \vec{J}_n + \vec{J}_p, \quad \vec{J}_2 = \vec{J}_n - \vec{J}_p.$$

Diesen Kräften entsprechen die Ströme

$$\begin{aligned} \vec{X}_1 &= \frac{1}{2} (\vec{X}_n + \vec{X}_p), \\ \vec{X}_2 &= \frac{1}{2} (\vec{X}_n - \vec{X}_p). \end{aligned}$$

Die phänomenologischen Ansätze lauten

$$\begin{aligned} \vec{W} &= -\frac{\alpha}{T} \text{grad } T + \beta_1' \vec{J}_1 + \beta_2' \vec{J}_2, \\ \vec{X}_1 &= -\frac{\beta_1''}{T} \text{grad } T + \gamma_{11} \vec{J}_1 + \gamma_{12} \vec{J}_2, \\ \vec{X}_2 &= -\frac{\beta_2''}{T} \text{grad } T + \gamma_{21} \vec{J}_1 + \gamma_{22} \vec{J}_2, \\ \Gamma &= -\delta(\eta_n - \eta_p). \end{aligned} \quad (11)$$

Zwischen den 10 Koeffizienten liefern die Onsager-Casimirschen Beziehungen folgende Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \beta_i' &= -\beta_i'' = \beta_i, \quad (i = 1, 2), \\ \gamma_{12} &= \gamma_{21}. \end{aligned}$$

(11) wird damit zu

$$\vec{W} = -\frac{\alpha}{T} \text{grad } T + \beta_1 \vec{J}_1 + \beta_2 \vec{J}_2, \quad (12 \text{ a})$$

$$\vec{X}_1 = -\frac{\beta_1}{T} \operatorname{grad} T + \gamma_{11} \vec{J}_1 + \gamma_{12} \vec{J}_2, \quad (12 \text{ b})$$

$$\vec{X}_2 = -\frac{\beta_2}{T} \operatorname{grad} T + \gamma_{12} \vec{J}_1 + \gamma_{22} \vec{J}_2, \quad (12 \text{ c})$$

$$\Gamma = -\delta(\eta_n - \eta_p). \quad (12 \text{ d})$$

Wir untersuchen nun den stationären Zustand, der durch

$$-\frac{1}{T} \operatorname{grad} T = 0, \quad \vec{J}_1 = \text{const}$$

charakterisiert ist. Mit dieser Vorschrift sowie mit den Nebenbedingungen (A5) und (A7) ist das Minimum der Entropieerzeugung bereits vollständig festgelegt. Es sei darauf hingewiesen, dass hier die Lagrangeschen Multiplikatoren Funktionen des Ortes sind, weil sowohl ϑ als auch die Bedingungsgleichungen (A5) und (A7) explizit von den Raumkoordinaten abhängen. Diese explizite Ortsabhängigkeit kommt durch die Ortsabhängigkeit der phänomenologischen Koeffizienten zustande, wenn diese zum Beispiel Funktionen der Gleichgewichts-Konzentrationen n und ϕ sind. Im thermodynamischen Gleichgewicht können aber nun n und ϕ , wie bereits erwähnt, ortsabhängig sein. Statt (A7) kann man im isothermen Fall auch

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{J}_2 = (2F)^2 \delta \vec{X}_2 - 2F \frac{\Gamma}{\delta} \operatorname{grad} \delta \quad (13)$$

schreiben.

Nach einigen Umformungen erhält man aus den Gleichungen (12a), (12b) und (12c)

$$\vec{W} = \beta_1 \vec{J}_1 + \beta_2 \vec{J}_2, \quad (14 \text{ a})$$

$$\vec{X}_1 - \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{22}} \vec{X}_2 = \frac{1}{\gamma_{22}} (\gamma_{11} \gamma_{22} - \gamma_{12}^2) \vec{J}_1, \quad (14 \text{ b})$$

$$\vec{X}_2 = \gamma_{12} \vec{J}_1 + \gamma_{22} \vec{J}_2, \quad (14 \text{ c})$$

während man aus (14c) und (13) eine Aussage über \vec{J}_2 als Funktion von \vec{J}_1 abliest.

$$\operatorname{grad} \operatorname{div} \vec{J}_2 - (2F)^2 \delta \gamma_{22} \vec{J}_2 = \frac{\gamma_{12}}{\gamma_{22}} (2F)^2 \delta \gamma_{22} \vec{J}_1 - 2F \frac{\Gamma}{\delta} \operatorname{grad} \delta. \quad (14 \text{ d})$$

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass Γ wegen (14d) und (A7) einer inhomogenen Wellengleichung mit der komplexen Wellenzahl

$$k^2 = -(2F)^2 \delta \gamma_{22}^* \quad (*)$$

genügt. Im Spezialfall sehr kleiner Abweichungen vom Gleichgewicht

*) Man überzeugt sich leicht, dass $|k^2|$ gleich dem reziproken Quadrat der Diffusionslänge ist.

(das heisst Terme $J_k \text{ grad } \dots$ sind vernachlässigbar klein), oder bei örtlich konstanten Leitfähigkeiten σ_n, σ_p und örtlich konstantem δ (δ ist im wesentlichen die reziproke Lebensdauer der freien Ladungsträger) wird die Wellengleichung für Γ homogen.

Die Gleichungen (14a) bis (14d) beschreiben zusammen mit (7) und (A7) unser Problem vollständig. Um dies zu zeigen, transformieren wir unsere Beziehungen zunächst auf unser altes System zurück. Der Vergleich von (12a) bis (12d) mit (6a) bis (6d) liefert zwischen den phänomenologischen Koeffizienten die Zusammenhänge

$$\begin{aligned} \alpha &= a, \quad \beta_1 = \frac{1}{2} (b_n + b_p), \quad \beta_2 = \frac{1}{2} (b_n - b_p), \\ \gamma_{11} = \gamma_{22} &= \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sigma_n} + \frac{1}{\sigma_p} \right), \quad \gamma_{12} = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\sigma_n} - \frac{1}{\sigma_p} \right). \end{aligned} \quad (15)$$

Mit (15) ergibt sich aus (14a)

$$\vec{W} = b_n \vec{J}_n + b_p \vec{J}_p. \quad (14a')$$

Diese Beziehung lässt erkennen, dass die Koeffizienten b_n, b_p eine einfache anschauliche Bedeutung besitzen. Sie geben die Wärmemenge an, die von der Komponente n (Elektronen) bzw. der Komponente p (Löcher) pro transportierte Ladung F mitgeführt wird. b_n und b_p sind im wesentlichen die von MEIXNER¹²⁾ in die Thermodynamik irreversibler Prozesse übernommenen Überführungswärmen (vgl. auch DE GROOT⁸⁾). Weiter erhält man aus (14b) mit (15)

$$\vec{J}_1 = \sigma_n \vec{X}_n + \sigma_p \vec{X}_p \quad (14b')$$

und schliesslich aus (14c)

$$\vec{X}_n - \vec{X}_p = \frac{\vec{J}_n}{\sigma_n} - \frac{\vec{J}_p}{\sigma_p}. \quad (14c')$$

Aus der Kombination von (14b') mit (14c') liest man die bekannten Verknüpfungen

$$\vec{J}_n = \sigma_n \vec{X}_n, \quad \vec{J}_p = \sigma_p \vec{X}_p \quad (16)$$

ab. Die Kräfte \vec{X}_n und \vec{X}_p sind wegen der in diesem Beispiel vorausgesetzten Isothermie die Gradienten der jeweiligen elektrochemischen Potentiale. Schliesslich entnimmt man für \vec{J}_n und \vec{J}_p aus (14d) und $\vec{J}_1 = \vec{J}_n + \vec{J}_p = \text{const.}$ die beiden gleichbedeutenden Differentialgleichungen:

$$\text{grad div } \vec{J}_n + k^2 \vec{J}_n = - k^2 \frac{\sigma_n}{\sigma} \vec{J}_1 - 2F \frac{\Gamma}{\delta} \text{ grad } \delta, \quad (17a)$$

$$\text{grad div } \vec{J}_p + k^2 \vec{J}_p = - k^2 \frac{\sigma_p}{\sigma} \vec{J}_1 - 2F \frac{\Gamma}{\delta} \text{ grad } \delta. \quad (17b)$$

Man kann nun weiter zeigen, dass im Rahmen des betrachteten stationären Zustandes sowohl der einfache Fall eines homogenen Halbleiters als auch zum Beispiel SHOCKLEY's Theorie¹³⁾ des p - n -Überganges aus den Gleichungen (14a') bis (14c'), (16), (17a) und (17b) folgen. Dazu hat man die in dem entsprechenden Modell vorgeschriebenen Randbedingungen bei der Integration der Differentialgleichungen (17a) bzw. (17b) zu benutzen*). Es sei noch bemerkt, dass die hier abgeleiteten Gleichungen (14a'), (14b'), (16), (17a) sehr allgemein sind. Sie gelten solange, als die linearen Ansätze (12a) bis (12d) zutreffen. Weitere Voraussetzungen wurden im Verlaufe der Rechnungen nicht gemacht. (14a'), (14b') und (16) gelten unabhängig vom Rekombinationsmechanismus an jeder Stelle des Halbleiters, also auch in der Raumladungszone eines p - n -Überganges. In diesem Gebiet ist allerdings zu berücksichtigen, dass σ_n und σ_p stark ortsabhängig sind. Verwendet man an Stelle des linearen Ansatzes (12d)

$$\Gamma = - \sum_k \delta_k (\eta_n - \eta_p)^k$$

für die Rekombination und Erzeugung, so erhält man statt (14d) bzw. (17a) und (17b) auch bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht nichtlineare Differentialgleichungen.

Auf den eingangs erwähnten stationären Zustand erster Ordnung (J_1 vorgeschrieben) wollen wir hier nicht eingehen. Diese Rechnungen würden eine Theorie des adiabatisch isolierten p - n -Überganges liefern, mit der man Aussagen über die Temperaturverteilung in einer stromdurchflossenen Diode erhält.

4. Die thermoelektrischen Effekte

Bei den thermoelektrischen Effekten handelt es sich um die Verknüpfung des Temperaturgradienten mit dem elektrischen Strom sowie mit den Gradienten des chemischen und des elektrischen Potentials.

Wir werden uns vor allem mit der Wärmeleitung in einem homogenen Halbleiter beschäftigen, in dem gleichzeitig noch andere Vorgänge ablaufen können.

Wir fragen also nach der Verknüpfung zwischen den einzelnen in unserem Halbleiter ablaufenden Prozessen. Diese Zusammenhänge ergeben sich aus den phänomenologischen Beziehungen. Es ist zunächst zweck-

*) Die Voraussetzungen für die Shockleysche Theorie der p - n -Junction lauten: An den Rändern der sich unendlich weit erstreckenden homogenen p - bzw. n -Gebiete gilt $\vec{J}_1 = \vec{J}_p$ bzw. \vec{J}_n . Außerdem wird die p - n -Diode als eindimensionales Problem behandelt, die Abweichungen vom Gleichgewicht als so klein angenommen, dass nur in den Abweichungen lineare Terme berücksichtigt werden müssen, und schliesslich soll in der Raumladungszone die Rekombination und Erzeugung von Elektronen und Löchern vernachlässigbar sein.

mässig folgende Kräfte einzuführen:

$$-\frac{1}{T} \operatorname{grad} T, \vec{J}_1, \vec{X}_2. \quad (18)$$

Die zugehörigen Ströme sind

$$\vec{W}, \vec{X}_1, \vec{J}_2$$

und die phänomenologischen Ansätze zwischen diesen Strömen und den Kräften (18) lauten

$$\begin{aligned} \vec{W} &= -\frac{\varrho}{T} \operatorname{grad} T + \omega_1' \vec{J}_1 + \omega_2' \vec{X}_2, \\ \vec{X}_1 &= -\frac{\omega_1''}{T} \operatorname{grad} T + \lambda_{11} \vec{J}_1 + \lambda_{12} \vec{X}_2, \\ \vec{J}_2 &= -\frac{\omega_2''}{T} \operatorname{grad} T + \lambda_{21} \vec{J}_1 + \lambda_{22} \vec{X}_2, \\ \Gamma &= -\delta(\eta_n - \eta_p). \end{aligned} \quad (19)$$

Zwischen den 10 Koeffizienten liefern die Onsager-Casimirschen Beziehungen folgende Zusammenhänge

$$\omega_1' = -\omega_1'' = \omega_1,$$

$$\omega_2' = -\omega_2'' = \omega_2,$$

$$\lambda_{12} = -\lambda_{21},$$

mit denen wir aus den Gleichungen (19) dann

$$\vec{W} = -\frac{\varrho}{T} \operatorname{grad} T + \omega_1 \vec{J}_1 + \omega_2 \vec{X}_2, \quad (20a)$$

$$\vec{X}_1 = -\frac{\omega_1}{T} \operatorname{grad} T + \lambda_{11} \vec{J}_1 + \lambda_{12} \vec{X}_2, \quad (20b)$$

$$\vec{J}_2 = -\frac{\omega_2}{T} \operatorname{grad} T - \lambda_{12} \vec{J}_1 + \lambda_{22} \vec{X}_2, \quad (20c)$$

$$\Gamma = -\delta(\eta_n - \eta_p) \quad (20d)$$

erhalten. (20a) sowie (20b) sind nun bereits die gesuchten Beziehungen. Die Gleichungen (20a) bis (20d) gestatten zusammen mit (1), (2) und (4) natürlich auch zeitlich variable Vorgänge zu berechnen. Zum Beispiel lässt sich auf diese Weise in einem Halbleiter unter vorgegebenen Anfangsbedingungen der zeitliche Verlauf der Temperatur bestimmen. Bei der Diskussion der Beziehungen (20) werden wir uns zunächst auf stationäre Vorgänge beschränken und aus der Vielfalt der möglichen stationären Zustände zwei spezielle herausgreifen. Der Einfachheit halber betrachten

wir hier im Gegensatz zum 3. Abschnitt nur kleine Abweichungen vom Gleichgewicht, vernachlässigen also alle in den Abweichungen quadratischen Terme.

Wir fragen zunächst nach \vec{W} und \vec{X}_1 , wenn die Kräfte

$$-\frac{1}{T} \text{ grad } T = \text{const.}, \quad \vec{J}_1 = 0$$

vorgeschrieben sind. Berechnen wir das Minimum der Entropieerzeugung unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (A5), (A7) und (A8), so ergibt sich, dass im stationären Zustand

$$\vec{X}_2 = 0, \quad \eta_n - \eta_p = 0 \quad (21)$$

sein muss. Bei diesem Minimalproblem sind die Lagrangeschen Multiplikatoren konstant, weil wir hier homogene Halbleiter vorausgesetzt haben und die phänomenologischen Koeffizienten damit ortsunabhängig werden (vgl. auch S. 11). Mit (21) erhalten wir aus (20a) bis (20d)

$$\begin{aligned} \vec{W} &= -\frac{\varrho}{T} \text{ grad } T, \\ \vec{X}_1 &= \frac{\omega_1}{T} \text{ grad } T \end{aligned} \quad (22)$$

und ausserdem

$$\vec{J}_2 = -\frac{\omega_2}{T} \text{ grad } T. \quad (23)$$

Es muss betont werden, dass die aus (22) folgende Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \varrho/T$ zunächst nur in dem hier betrachteten stationären Zustand gilt. Weiter untersuchen wir die Verhältnisse, die sich einstellen, wenn wir nur

$$-\frac{1}{T} \text{ grad } T = \text{const.}$$

vorschreiben. Dann folgt aus der Minimalbedingung für die Entropieerzeugung, wieder unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen (A5), (A7) und (A8),

$$\vec{X}_2 = 0, \quad \eta_n - \eta_p = 0, \quad \vec{J}_1 = 0. \quad (24)$$

Aus (24) lässt sich folgendes Resultat entnehmen: Auch wenn wir nur $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$ vorschreiben, stellt sich der stationäre Zustand ein, bei dem im ganzen Halbleiter der Gesamtstrom \vec{J}_1 verschwindet. Es gelten also auch hier die Gleichungen (22) und (23) mit der Wärmeleitfähigkeit $\kappa = \varrho/T$. Dieses Ergebnis ist überraschend.

Zum Abschluss unserer Untersuchungen beschäftigen wir uns noch etwas mehr mit dem soeben betrachteten Zustand, bei dem $-1/T \cdot \text{grad } T$

= const. vorgeschrieben ist. Nehmen wir an, dass sich der betrachtete Halbleiter ursprünglich im thermodynamischen Gleichgewicht befand und dann plötzlich in ein Temperaturfeld gebracht wird, so dass

$$-\frac{1}{T} \operatorname{grad} T = \text{const.}$$

gilt. Dann werden sich im Innern des Halbleiters folgende Prozesse abspielen: Der Temperaturgradient im Halbleiter wird praktisch momentan aufgebaut, noch lange bevor sich in den Konzentrationen Abweichungen vom Gleichgewicht bemerkbar machen. Als Folge davon werden «Thermodiffusions»-Ströme $\omega_1 \cdot 1/T \operatorname{grad} T$ und $-\omega_2 \cdot 1/T \operatorname{grad} T$ zu fliessen beginnen und einen Konzentrationsgradienten verursachen. Dieser gibt nun wieder Anlass zu Diffusionsströmen, die den Konzentrationsgradienten auszugleichen trachten. Schliesslich wird nach genügend langer Zeit ein stationärer Zustand erreicht, wie wir ihn oben beschrieben haben. In diesem Zustand stellt sich auf die soeben beschriebene Art ein Konzentrationsgradient ein, dessen Grösse wir aus (24), $\vec{X}_2 = 0$ und (A5) entnehmen können:

$$\operatorname{grad} n = \frac{1}{T} \operatorname{grad} T \frac{h_n - h_p}{RT(1/n + 1/p)}.$$

Man beachte, dass der Halbleiter neutral und daher $dn = dp$ ist. DE GROOT¹⁴⁾ hat den zeitlichen Verlauf der Konzentration bei einer binären Gasmischung unter ähnlichen Bedingungen berechnet. Für weitere Einzelheiten bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen verweisen wir hier auf diese Arbeit.

Es ist interessant, nach dem Wärmeleitungskoeffizient im ersten Moment nach der Störung zu fragen. Beachtet man, dass unter diesen Bedingungen

$$0 = \operatorname{grad} \Phi, \quad \operatorname{grad} \frac{\xi_k}{T} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi_k}{T} \right)_{n_k} \operatorname{grad} T, \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi_k}{T} \right)_{n_k} = -\frac{1}{T^2} h_k$$

gilt, wobei h_k die Enthalpie der Komponente k bedeutet, so ergibt sich aus (20a)

$$\kappa_0 = \frac{1}{T} \left[\varrho + \frac{\omega_1^2}{\lambda_{11}} + \frac{1}{2F} \left\{ \left(\omega_2 - \omega_1 \frac{\lambda_{12}}{\lambda_{11}} \right) (h_n - h_p) + \frac{\omega_1}{\lambda_{11}} (h_n + h_p) \right\} \right]. \quad (25)$$

Im allgemeinen wird die Wärmeleitfähigkeit zeitabhängig sein. Im ersten Moment nach der Störung eines Gleichgewichtes ($t = 0$) ist $\kappa = \kappa_0$ (25). Hat sich der stationäre Zustand eingestellt ($t \rightarrow \infty$), so ist die Wärmeleitfähigkeit κ durch $\kappa_\infty = \varrho/T$ gegeben. Wie MEIXNER¹⁰⁾ und DE GROOT⁸⁾ bei Gasmischungen bereits darauf hingewiesen haben, ist die Differenz $\kappa_0 - \kappa_\infty$ proportional zu den «Thermodiffusionskoeffizienten» ω_1 und ω_2 . Der Vergleich von κ_0 mit κ_∞ zeigt, dass man auch bei einem

Halbleiter definieren muss, unter welchen Bedingungen die Wärmeleitfähigkeit gemessen werden soll.

Es bleibt nun noch die Rücktransformation auf unsere alten Kräfte

$$-\frac{1}{T} \text{grad } T, \quad \vec{X}_n \text{ und } \vec{X}_p$$

durchzuführen. Diese Zustandsvariablen erweisen sich als bequem beim Vergleich unserer Resultate mit den in der Literatur angegebenen. Zu diesem Zweck vergleichen wir die Beziehungen (20a), (20b) und (20c) mit den entsprechenden Gleichungen (6a) bis (6c). Als Ergebnis erhält man

$$\begin{aligned} \varrho &= a + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p)^2, \\ \omega_1 &= \frac{\sigma_n}{\sigma} b_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} b_p, \\ \omega_2 &= 2 \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p), \\ \lambda_{11} &= \frac{1}{\sigma}, \quad \lambda_{12} = \frac{\sigma_p - \sigma_n}{\sigma}, \quad \lambda_{22} = 4 \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma}. \end{aligned} \quad (26)$$

(20a) und (20b) schreiben sich nun

$$\begin{aligned} \vec{W} &= - \left(a + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p)^2 \right) \frac{1}{T} \text{grad } T + \\ &\quad + \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} b_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} b_p \right) \left(\vec{J}_n + \vec{J}_p \right) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p) (\vec{X}_n - \vec{X}_p), \end{aligned} \quad (20a')$$

$$\frac{\sigma_n}{\sigma} \vec{X}_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} \vec{X}_p = \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} b_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} b_p \right) \frac{1}{T} \text{grad } T + \frac{1}{\sigma} (\vec{J}_n + \vec{J}_p). \quad (20b')$$

(20a') und (20b') sind bis auf den letzten Term der Gleichung (20a') identisch mit den bereits früher (vgl. z. B. MADELUNG⁷) angegebenen Ausdrücken. Sie gelten, wenn gleichzeitig alle drei Kräfte, $-1/T \cdot \text{grad } T$, \vec{X}_n und \vec{X}_p vorgegeben sind. Der letzte Term in (20a') röhrt von der sogenannten ambipolaren Diffusion her (vgl. PRICE³ und⁷) und ist im allgemeinen nicht vernachlässigbar. Untersuchen wir hingegen den speziellen Fall eines Halbleiters im stationären Zustand mit $\vec{J}_1 = 0$ und $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$, so verschwindet dieser Term, wie wir bereits gesehen haben.

Formen wir (20b') etwas um und führen die Ausdrücke für \vec{X}_n und \vec{X}_p ein, so erhält man durch Vergleich mit dem entsprechenden Ausdruck in⁷ (Gleichung (38.10), S. 91) quantitative Übereinstimmung des Koeffizienten von $1/T \cdot \text{grad } T$ (absolute Termokraft φ), wenn man

$$b_n = -\frac{1}{F} (2 RT + E_L), \quad b_p = \frac{1}{F} (2 RT - E_V) \quad (27)$$

wählt. Im Anhang III wird gezeigt, dass man für φ auch im Falle des Eigenhalbleiters den richtigen Ausdruck erhält, wenn die Beziehungen für ζ_n und ζ_p verwendet werden. Bemerkenswert ist schliesslich, dass mit der Wahl (27) für b_n und b_p auch der Zusatzterm zur Wärmeleitfähigkeit in (20a') mit dem in der Literatur bekannten übereinstimmt. Dieser Term röhrt vom Energietransport durch Diffusion von Elektron-Loch-Paaren her, wie man sich anhand von (22) und (23) überlegt, und ist in der Literatur als Anteil der ambipolaren Diffusion an der Wärmeleitung³⁾⁷⁾ bekannt.

Über den Anteil a an der Wärmeleitung sind im Rahmen unserer Theorie keine Aussagen möglich. Dieser Term enthält den Beitrag der beweglichen Ladungsträger. Identifizieren wir \varkappa mit der Wärmeleitfähigkeit des gesamten Halbleiters, so ist in a auch der Anteil des Gitters an der Wärmeleitfähigkeit enthalten.

Abschliessend geben wir die Wärmeleitfähigkeit für die drei von uns diskutierten Fälle in den ursprünglichen Koeffizienten an

- a) stationärer Zustand 2. Ordnung, vorgegeben: $\vec{J}_1 = 0, -1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$ sowie
- b) stationärer Zustand 1. Ordnung, vorgegeben: $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const.}$

$$\varkappa = \varkappa_\infty = \frac{1}{T} \left(a + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} (b_n - b_p)^2 \right) \quad (28)$$

- c) Im ersten Moment nach der Störung durch $-1/T \cdot \text{grad } T \neq 0$ eines ursprünglich im Gleichgewicht befindlichen Systems

$$\varkappa = \varkappa_0 = \varkappa_\infty + \frac{1}{T} \left[\frac{1}{\sigma} (\sigma_n b_n + \sigma_p b_p)^2 + \frac{1}{F} (\sigma_n b_n h_n + \sigma_p b_p h_p) \right]. \quad (25')$$

Die Enthalpien h_n und h_p sind im Anhang I angegeben.

5. Schlussbemerkungen

Wir wollen noch einige Überlegungen anfügen, die sich mit der Anwendung des hier benützten Formalismus der Thermodynamik irreversibler Prozesse auf weitere Halbleiterprobleme befassen.

Wir haben bereits erwähnt, dass man Aussagen über die Temperaturverteilung in einem stromdurchflossenen p - n -Übergang verhältnismässig einfach gewinnen kann. Ganz entsprechend liesse sich auch die Temperaturverteilung in einem Leistungstransistor berechnen.

Eine interessante Möglichkeit ist die Anwendung dieser Theorie auf Erscheinungen, bei denen ein komplizierterer Rekombinationsmechanismus ausschlaggebend ist. Wir denken zum Beispiel an ähnliche wie die von SAH und Mitarbeitern¹⁵⁾ bei p - n -Dioden und Transistoren untersuchten Probleme. Arbeiten in dieser Richtung sollten ohne wesentliche Änderungen mit der hier verfolgten Methode ausgeführt werden können.

Die Erweiterung dieser Theorie auf die Effekte in stationären Magnetfeldern ist ebenfalls möglich und lohnend, vgl. u. a. dazu die Arbeiten von CALLEN¹⁶⁾.

Schliesslich sei erwähnt, dass mit der Berücksichtigung der Variabilität von E_L und E_V eine weitere Verallgemeinerung unserer Rechnungen erreicht werden kann. Dies würde gestatten, die Erscheinungen in Übergängen zwischen Halbleitern mit verschieden breiten verbotenen Zonen zu erfassen. Über die praktische Verwendbarkeit derartiger Übergänge hat letzthin ARMSTRONG¹⁷⁾ berichtet.

Herr Professor Dr. E. BALDINGER hat durch sein Interesse an diesen Untersuchungen meine Arbeit sehr gefördert, wofür ich ihm herzlich danke. Herrn Professor Dr. M. FIERZ habe ich sehr für eine kritische Durchsicht des Manuskriptes zu danken.

Die Stiftung Hasler-Werke-Bern hat in dankenswerter Weise durch ihre finanzielle Unterstützung diese Untersuchungen ermöglicht.

Anhang I

Der Vollständigkeit und der Geschlossenheit der Darstellung wegen werden wir hier die elektrochemischen Potentiale einführen und ihren Zusammenhang mit den von SHOCKLEY¹⁸⁾ benützten «Quasi-Fermi-Niveaux» erläutern. Schliesslich wird aus dem chemischen Potential die Enthalpie der einzelnen Komponenten abgeleitet.

Elektronen genügen der Fermi-Statistik mit der Verteilungsfunktion

$$f_n(E) = \frac{1}{e^{(\bar{E} - \xi_n)/kT} + 1},$$

welche die Wahrscheinlichkeit angibt, dass ein Zustand der Energie \bar{E} mit einem Elektron besetzt ist. ξ_n ist die freie Enthalpie pro Elektron*), das heisst das chemische Potential.

Mit N_0^* wird die Zahl pro cm³ der im Leitungsband vorhandenen Zustände bezeichnet. Dividieren wir N_0^* durch die Loschmidtsche Zahl, so lässt sich

$$N_0 = N_0^*/L$$

als die maximal mögliche Konzentration in Mol/cm³ von freien Elektronen im Leitungsband interpretieren. Es gilt

$$N_0 L = 2 \left(\frac{2 \pi m_n k T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

*) Vgl. etwa den Artikel von A. SOMMERFELD und H. BETHE, Elektronentheorie der Metalle, im Handbuch der Physik (GEIGER und SCHEEL), Bd. 24/2, S. 333.

Entsprechend lässt sich eine Verteilungsfunktion für die Löcher einführen

$$f_p = 1 - f_n$$

und das chemische Potential $\overline{\zeta}_p$ der freien Löcher im Valenzband definieren. Für die maximal mögliche Konzentration freier Löcher im Valenzband ergibt sich

$$P_0 L = 2 \left(\frac{2 \pi m_p k T}{h^2} \right)^{3/2}.$$

Eine Möglichkeit zur Berechnung von ζ_n und ζ_p , die wir nun pro Mol zählen, liefert das Integral über sämtliche von den Leitungselektronen besetzten Zustände

$$\frac{n}{N_0} = \frac{2}{V\pi} \int_{E=E_L}^{E=\infty} \frac{1}{e^{(E-\zeta_n)/RT} + 1} \left(\frac{E-E_L}{RT} \right)^{1/2} d\left(\frac{E}{RT}\right).$$

Der Einfachheit halber nehmen wir die Energien der Bandränder des Valenz- und des Leitungsbandes E_L und E_V als temperaturunabhängig und örtlich konstant an und setzen weiter voraus, dass die Störstellen der von uns betrachteten Halbleiter vollkommen ionisiert sein sollen.

Im Grenzfall verschwindender Entartung (das heisst $n \ll N_0$) erhält man

$$\frac{n}{N_0} \approx e^{(\zeta_n - E_L)/RT},$$

also

$$\zeta_n = E_L + RT \ln \frac{n}{N_0}. \quad (\text{A1})$$

Analog ergibt sich für die Löcher

$$\zeta_p = E_V - RT \ln \frac{P}{P_0}. \quad (\text{A2})$$

Bei elektrisch nicht neutralen Komponenten und beim Vorliegen elektrischer Felder mit dem Potential Φ treten an Stelle der chemischen Potentiale ζ_k die elektrochemischen Potentiale η_k . Sie sind durch

$$\begin{aligned} \eta_n &= \zeta_n - F\Phi, \\ \eta_p &= \zeta_p - F\Phi \end{aligned} \quad (\text{A3})$$

mit den chemischen Potentialen verknüpft. Zu den Vorzeichen des chemischen und elektrochemischen Potentials der Löcher ist zu bemerken, dass sich streng genommen an Stelle von (A2)

$$\zeta_p^* = -E_V + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

ergibt und für das elektrochemische Potential wie üblich

$$\eta_p^* = \zeta_p^* + F\Phi.$$

Aus Gründen der bequemeren Schreibweise setzen wir jedoch

$$\zeta_p = -\zeta_p^*, \quad \eta_p = -\eta_p^*,$$

wobei dann allerdings im 2. Abschnitt in (3) das Vorzeichen von η_p im Vergleich zu η_p^* wechselt*).

Die von SHOCKLEY¹⁸⁾ verwendeten «Quasi-Fermi-Levels» (Q. F. L.) φ_n für Elektronen und φ_p für Löcher hängen mit den elektrochemischen Potentialen (A3) wie folgt zusammen:

$$-F\varphi_n = \eta_n, \quad -F\varphi_p = \eta_p.$$

Gleichzeitig wird das elektrische Potential ψ anders gezählt**) und hängt mit dem von uns eingeführten Φ über

$$\begin{aligned} \psi &= \Phi + \chi \\ -F\chi &= \frac{RT}{2} \left[\ln \frac{P_0}{N_0} + \frac{E_L + E_V}{RT} \right], \\ -F\chi &= \frac{RT}{2} \left[\frac{3}{2} \ln \frac{m_p}{m_n} + \frac{E_L + E_V}{RT} \right] \end{aligned}$$

zusammen. Es ist zu beachten, dass χ auch bei konstant angenommenen E_L und E_V von der Temperatur abhängt. Man erhält schliesslich in Übereinstimmung mit SHOCKLEY

$$n = n_i e^{-\frac{F}{RT}(\varphi_n - \psi)},$$

$$p = n_i e^{+\frac{F}{RT}(\varphi_p - \psi)}.$$

Die Q. F. L. sind in dieser Art nur für ein nichtentartetes Elektronen-Löcher-Gas definiert.

Aus den chemischen Potentialen (A1) und (A2) folgt für die Enthalpien

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\zeta_n}{T} \right)_n = -\frac{1}{T^2} h_n, \quad \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\zeta_p}{T} \right)_p = -\frac{1}{T^2} h_p,$$

und durch Einsetzen von (A1) und (A2) ergibt sich

$$h_n = E_L - T \left(\frac{\partial E_L}{\partial T} \right)_n + \frac{RT^2}{N_0} \left(\frac{\partial N_0}{\partial T} \right)_n,$$

$$h_p = E_V - T \left(\frac{\partial E_V}{\partial T} \right)_p - \frac{RT^2}{P_0} \left(\frac{\partial P_0}{\partial T} \right)_p.$$

*) Wegen dieser Vorzeichenfragen vergleiche man die guten Darstellungen von SHOCKLEY¹⁸⁾, S. 178ff., und SPENKE¹⁹⁾, S. 60ff.

**) Man ordnet $-F\chi = E_i$ eine Energie E_i zu, wobei E_i praktisch in der Mitte der verbotenen Zone liegt.

Berücksichtigt man die Ausdrücke für P_0 und N_0 , so wird

$$\begin{aligned} h_n &= E_L - T \left(\frac{\partial E_L}{\partial T} \right)_n + \frac{3}{2} RT, \\ h_p &= E_V - T \left(\frac{\partial E_V}{\partial T} \right)_p - \frac{3}{2} RT. \end{aligned} \quad (\text{A4})$$

Anhang II

Bedingungsgleichungen zwischen Strömen und Kräften

Allgemein folgt aus der Definition von \vec{X}_2

$$\vec{X}_2 = \frac{1}{2F} T \operatorname{grad} \frac{\eta_n - \eta_p}{T}. \quad (\text{A5})$$

Im stationären Zustand, das heisst $\partial \dots / \partial t = 0$, erhalten wir aus den Massenbilanzen (2) der Komponenten

$$\operatorname{div} \vec{J}_1 = 0, \quad (\text{A6})$$

$$\operatorname{div} \vec{J}_2 = 2F \delta(\eta_n - \eta_p). \quad (\text{A7})$$

Schliesslich ergibt sich aus der Neutralitätsbedingung

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \Phi = -\frac{F}{\epsilon} (N_d - N_a + p - n) = 0, \quad dn = dp$$

für homogene Halbleiter eine weitere Beziehung, die im Falle $-1/T \cdot \operatorname{grad} T = \text{const.}$ und bei kleinen Abweichungen vom Gleichgewicht die Form

$$\operatorname{div} \vec{X}_1 = \frac{p-n}{p+n} \operatorname{div} \vec{X}_2 \quad (\text{A8})$$

annimmt, wie man durch Ausrechnen leicht bestätigt.

Den 4 Kräften bzw. Strömen steht als erste Bedingung (A5) gegenüber, als zweite tritt im stationären Zustand (A7) hinzu und im Falle des homogenen Halbleiters, wenn ausserdem $-1/T \cdot \operatorname{grad} T = \text{const.}$, erhält man als dritte Bedingung (A8).

Anhang III

Aus (20b') wird mit den im Text erwähnten Umformungen

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_n}{\sigma} \operatorname{grad} \frac{\zeta_n}{F} + \frac{\sigma_p}{\sigma} \operatorname{grad} \frac{\zeta_p}{F} - \operatorname{grad} \Phi &= \\ = \frac{1}{T\sigma} \left[\sigma_n \left(b_n + \frac{\zeta_n}{F} \right) + \sigma_p \left(b_p + \frac{\zeta_p}{F} \right) \right] \operatorname{grad} T + \frac{1}{\sigma} (\vec{J}_n + \vec{J}_p) &. \end{aligned} \quad (\text{A9})$$

Mit den entsprechenden Bemerkungen, wie wir sie für die Wärmeleitfähigkeit auf Seite 16 gemacht haben, befassen wir uns hier mit dem

stationären Zustand 2. Ordnung $\vec{J}_1 = 0$, $-1/T \cdot \text{grad } T = \text{const}$. Dann folgt aus der zweiten Gleichung von (22) mit (21) und (26) für den Koeffizienten von $\text{grad } T$

$$\varphi = -\frac{R}{\sigma} \left[\left(2 - \ln \frac{n}{N_0} \right) \mu_n n - \left(2 - \ln \frac{p}{P_0} \right) \mu_p p \right] \quad (\text{A10})$$

wobei noch $\zeta_n = \zeta_p$ zu berücksichtigen ist. Insbesondere ergibt sich für einen Eigenhalbleiter mit $n = p$ und $N_0 = Mm_n^{3/2}$, $P_0 = Mm_p^{3/2}$

$$\varphi = -\frac{R}{F} \left[\frac{\mu_n - \mu_p}{\mu_n + \mu_p} \left(2 + \frac{\Delta E}{2RT} \right) + \frac{3}{4} \ln \frac{m_n}{m_p} \right], \quad n = p. \quad (\text{A11})$$

Schliesslich erhält man für die Wärmeleitfähigkeit aus (22) bzw. (28) mit (26)

$$\kappa_\infty = \frac{a}{T} + \left(\frac{R}{F} \right)^2 T \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} \left(\frac{\Delta E}{RT} + 4 \right)^2 \quad (\text{A12})$$

in Übereinstimmung mit ⁷⁾.

Literaturverzeichnis

- ¹⁾ TAUC, J., Czechoslov. J. Phys. 3, 282 (1953).
- ²⁾ TAUC, J., Czechoslov. J. Phys. 6, 108 (1956).
- ³⁾ PRICE, P. J., Phil. Mag. 46, 1252 (1955).
- ⁴⁾ PRICE, P. J., Phys. Rev. 102, 1245 (1956).
- ⁵⁾ PRICE, P. J., Phys. Rev. 104, 1223 (1956).
- ⁶⁾ VAN VLIET, K. M., Phys. Rev. 110, 50 (1958).
- ⁷⁾ MADELUNG, O., Hdb. Phys. (Herausg. S. Flügge), Springer-Verlag, Berlin 1957, Bd. 20.
- ⁸⁾ DE GROOT, S. R., Thermodynamics of irrev. Proc., North Holland Publ. Co., Amsterdam 1951.
- ⁹⁾ MEIXNER, J., Annalen d. Phys. (5) 43, 244 (1943).
- ¹⁰⁾ MEIXNER, J., Zeitschrift f. phys. Chem. B 53, 233 (1943).
- ¹¹⁾ REIK, H. G., Zeitschrift f. Physik 148, 156 (1957); Zeitschrift f. Physik 148, 333 (1957).
- ¹²⁾ MEIXNER, J., Annalen d. Physik (5) 39, 333 (1941).
- ¹³⁾ SHOCKLEY, W., Bell Syst. Techn. J. 28, 435 (1949).
- ¹⁴⁾ DE GROOT, S. R., Physica 9, 699 (1942).
- ¹⁵⁾ SAH, C. T., NOYCE, R. N., SHOCKLEY, W., Proc. IRE 45, 1228 (1957).
- ¹⁶⁾ CALLEN, H. B., Phys. Rev. 73, 1349 (1947); Phys. Rev. 105, 360 (1957).
- ¹⁷⁾ ARMSTRONG, H. L., Proc. IRE 46, 1307 (1958).
- ¹⁸⁾ SHOCKLEY, W., Electrons and Holes in Semiconductors, D. Van Nostrand N.Y. (1953).
- ¹⁹⁾ SPENKE, E., Elektronische Halbleiter, Springer-Verlag, Berlin (1955).