

Я.С. Буджак

Множина важливих кінетичних властивостей кристалів та їх загальні статистичні розрахунки

Національний університет „Львівська політехніка”, в. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013,
e-mail: jabudjak@ukr.net

В нерівноважній термодинаміці відомі узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію дрейфових полів в ньому та магнітного поля. В ці рівняння входять феноменологічні тензори та коефіцієнти, які визначають всю множину важливих кінетичних властивостей провідних кристалів. Отже, для виявлення природи властивостей кристала необхідно виявити природу множини кінетичних тензорів і коефіцієнтів, які входять в узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. В даній роботі вся множина цих важливих величин для ізотропних кристалів методами статистичної фізики розраховуються при загальних умовах спостереження, а також показано вплив просторового квантування на кінетичні властивості в 2D та 1D кристалах.

Ключові слова: потенціал Гіббса, ентропія, електропровідність, теплопровідність, алгоритм, тензор.

Стаття поступила до редакції 02.04.2018; прийнята до друку 15.09.2018.

I. Кінетичні властивості кристалів

У нерівноважній термодинаміці показано, що коли в провідному кристалі створити електричне поле з напруженістю \mathbf{E} , або градієнт температури $\nabla_{\mathbf{r}} T$ (ці збурення в кристалі можуть існувати і одночасно), і помістити цей кристал в магнітне поле з вектором індукції \mathbf{B} , то в кристалі за наявності таких полів виникають процеси перенесення електрики і теплоти. Вони описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки

$$\frac{dU_e}{dt} = -\text{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \mathbf{E},$$

I– (перший закон нерівноважної термодинаміки)

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left(\mathbf{j} \mathbf{E} - \frac{\mathbf{q} \nabla_{\mathbf{r}} T}{T} \right),$$

II–(другий закон нерівноважної термодинаміки)

У цих рівняннях \mathbf{j}, \mathbf{q} – це вектори густини електричного струму та теплового потоку, а U_e, S_e – це, відповідно, внутрішня енергія та ентропія системи.

В статистичній фізиці показано, що при зростанні ентропії в термодинамічній системі мають місце

явища переносу теплоти і електрики (явища електропровідності та теплопровідності), і, навпаки, якщо в системі мають місце явища переносу теплоти і електрики то її ентропія зростає.

У нерівноважній термодинаміці показано, що явища електропровідності та теплопровідності кристала відповідно описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності:

$$\mathbf{j} = (s_{ik}(\mathbf{B})) \mathbf{E} - (b_{ik}(\mathbf{B})) \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (1)$$

$$\mathbf{q} = (g_{ik}(\mathbf{B})) \mathbf{E} - (h_{ik}(\mathbf{B})) \nabla_{\mathbf{r}} T \quad (2)$$

Рівняння (1) та (2) – це загальновідомі в нерівноважній термодинаміці узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію електричного поля, градієнта температури та магнітного поля. Феноменологічні постійні, які входять в ці рівняння $(s_{ik}(\mathbf{B}))$, $(b_{ik}(\mathbf{B}))$, $(g_{ik}(\mathbf{B}))$, $(h_{ik}(\mathbf{B}))$ – це тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним способом характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища (кристала). Вони володіють такими властивостями симетрії Онзагера:

$$(s_{ik}(\mathbf{B})) = (s_{ki}(-\mathbf{B})); (b_{ik}(\mathbf{B})) = (b_{ki}(-\mathbf{B}));$$

$$\left(g_{ik}(\dot{B}) \right) = T \left(b_{ki}(-\dot{B}) \right) \quad (3)$$

Рівняння (1) та (2) шляхом лінійного

перетворення, враховуючи властивості симетрії Онзагера (3). можна привести до такого вигляду:

$$\dot{E} = \left(r_{ik}(\dot{B}) \right) \dot{j} + R(\dot{B}) \left[\dot{B} \times \dot{j} \right] + \left(a_{ik}(\dot{B}) \right) \nabla_r T + N(\dot{B}) \left[\dot{B} \times \nabla_r T \right] \quad (4)$$

$$\dot{q} = \left(p_{ik}(\dot{B}) \right) \dot{j} + P(\dot{B}) \left[\dot{B} \times \dot{j} \right] - \left(c_{ik}(\dot{B}) \right) \nabla_r T + S(\dot{B}) \left[\dot{B} \times \nabla_r T \right] \quad (5)$$

В цих рівняннях квадратними дужками позначені векторні добутки відповідних векторів.

Фізичний зміст феноменологічних тензорів та коефіцієнтів рівнянь (4)–(5) легко можна з'ясувати за допомогою різних феноменологічних законів нерівноважної термодинаміки, які описують всю сукупність гальваномагнітних і термомагнітних явищ в напівпровідникових кристалах.

Такий аналіз показує, що в цих рівняннях $(r_{ik}), (a_{ik}), (p_{ik}), (c_{ik})$ – це, відповідно, матеріальні тензори питомого опору, ефекта Зеебека, ефекта Пельтье та питомої теплопровідності кристала; R, N, P, S – це, відповідно, коефіцієнти ефектів Холла, Нернста–Етінгсгаузена, Нернста та Рігі–Ледюка.

Всі тензори і коефіцієнти, у відповідності з принципом симетрії Онзагера для кінетичних коефіцієнтів, можуть бути лише парними функціями вектора магнітної індукції.

Ці формули зв'язку дають можливість зіставляти результати експериментальних вимірювань з висновками макроскопічної теорії нерівноважної термодинаміки. Вони показують, що при наявності магнітного поля в кристалі, відносно прості явища електропровідності і теплопровідності ускладнюються.

В цьому випадку появляются додаткові, так звані, гальваномагнітні і термомагнітні ефекти. Перші зумовлені дією магнітного поля на омичну частину електричного струму, другі – на теплову частину. У відповідності з узагальненим рівнянням **опровідності** (1), бо електричний струм складається із омичної частини, пропорційної напруженості електричного поля \dot{E} , і теплової, пропорційної градієнту температури $\nabla_r T$.

Всі тензори і коефіцієнти, які входять в ці рівняння, мають прагматичні значення для сучасної твердотілої електроніки, бо вони характеризують різні властивості кристалів, які використовуються у виробництві приладів і систем твердотілої електроніки.

II. Статистичні розрахунки кінетичних властивостей кристалів

Як показано в роботах [1, 2] всі кінетичні властивості кристала статистичними методами розраховуються за допомогою великого канонічного потенціалу Гіббса

$$\Omega = -2kT \sum_p \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{m + \Delta m \frac{\mathbf{r}}{p} - e \frac{\mathbf{r}}{p}}{kT} \right) \right\}, \quad (6)$$

Цей потенціал детально описаний в цитованих роботах, в яких приведені розрахунки за допомогою цього потенціалу всієї множини важливих кінетичних властивостей ізотопних напівпровідникових 3D, 2D та 1D кристалів.

В сучасній літературі кристали з макроскопічними розмірами позначають знаками 3D, тонкопластинкові кристали мікроскопічної товщини d позначають знаками 2D, а ниткоподібні кристали товщини d позначають знаками 1D.

Приведені розрахунки показують, що кінетичні властивості 3D кристалів в слабкому магнітному полі, або за його відсутності описуються такими алгоритмічними формулами:

$$r(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{1}{en} \frac{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}, \quad (7)$$

$$R(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{1}{zen} \frac{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T) J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)^2}, \quad (8)$$

$$a(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left(\frac{k}{ze} \right) \left[\frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \mathbf{m}^\bullet \right], \quad (9)$$

$$N(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left(\frac{k}{e} \right) J_H(\mathbf{m}^\bullet, T) \left[\frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \frac{J(1,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)} \right], \quad (10)$$

$$p(\mathbf{m}^\bullet, T) = T a(\mathbf{m}^\bullet, T), \quad (11)$$

$$P(\mathbf{m}^\bullet, T) = T N(\mathbf{m}^\bullet, T), \quad (12)$$

$$\alpha(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left(\frac{k}{e} \right)^2 \frac{T}{r(\mathbf{m}^\bullet, T)} \left[\frac{J(2,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \left(\frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} \right)^2 \right], \quad (13)$$

$$U_H(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)};$$

$$U_D(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)}, \quad (14)$$

$$n(\mathbf{m}^\bullet, T) = J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T), \quad (15)$$

Ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції \dot{B} цього поля відповідає умові слабкого магнітного поля $\left((u(e, T) B_3)^2 \ll 1 \right)$, або за його відсутності.

В цих формулах $J(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T)$ – головний

розрахунковий функціонал. Для довільного ізотропного закону дисперсії носіїв струму:

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m\dot{m}} = \frac{p^2}{2m\dot{m}} = E(e), \quad (16)$$

цей функціонал має таке значення:

$$J(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty \left(\frac{e}{kT} \right)^i u(e, T)^j G(e) \left(-\frac{df_0}{de} \right) de = \int_0^\infty x^i u(xkT, T)^j G(xkT) \left(-\frac{df_0}{dx} \right) dx =$$

$$= U(r, T)^j N_C(T) \int_0^\infty x^i u(x)^j G(x) \left(-\frac{df_0}{dx} \right) dx = U(r, T)^j N_C(T) I(i, j, m^\bullet, T) \quad (17)$$

$$J(0, 0, m^\bullet, T) = \int_0^\infty G(e) \left(-\frac{df_0}{de} \right) de = \int_0^\infty g(e) f_0 de = n(m^\bullet, T), \quad G(e) = \int_0^e g(e) de, \quad (17, a)$$

Для ізотропного закону дисперсії (16), який відповідає умовам симетрії кристалічної ґратки, функція $E(e)$ – це однорідна квантово-механічна функція енергії першого порядку. Для ізотропного параболічного закону дисперсії, або закону дисперсії Кейна, вона відповідно має такі значення:

$$E(e) = e, \quad E(e) = e + \frac{e^2}{E_G}$$

Крім того, в цій формулі m – маса вільного електрона, m^\bullet – відносна ефективна маса носія струму в кристалі, E_G – ширина забороненої зони енергії носіїв струму в кристалі. Для даного закону дисперсії головний розрахунковий функціонал $J(i, j, m^\bullet, T)$ описується формулою (17), в якій використані такі позначення: безрозмірний функціонал

$$I(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i \frac{(E(x))^{(rj-j/2+3/2)}}{\left(\frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx, \quad (18)$$

В цьому функціоналі функцію $u(xkT, T) = U(r, T) \frac{E(x)^{(r-1/2)}}{\left(\frac{dE(x)}{dx} \right)^2}$ називають функцією

розсіювання. Вона описує вплив механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки на кінетичні властивості кристалів, а показник розсіювання r залежить від природи кристала та природи дефектів; $U(r, T)$ – розмірна функція температури з розмірністю рухливості, вона описується такою формулою:

$$U(r, T) = \left[\frac{1}{T} (U_A d(0, r) + U_O d(1, r)) + U_I d(2, r) \right] (m^\bullet)^{(r-5/2)} T^{(r-1/2)}, \quad (19)$$

де U_A, U_O, U_I – розмірні константи кристала, які залежать від природи кристала та від природи механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки, а $d(m, n)$ – це відома функція Кронеккера, вона має такі значення: $d(m, n) = 1$, якщо $m = n$, $d(m, n) = 0$, якщо $m \neq n$;

$$N_C(T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left(\frac{2pmm^\bullet kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

Алгоритмічні формули (7)-(15) з функціоналом (17) повністю виясняють природу всієї множини актуальних кінетичних властивостей кристалів. В зв'язку з цим вони мають практичні застосування в

дослідницьких лабораторіях твердотілої електроніки, в яких синтезують різні напівпровідникові кристали та експериментально досліджують їх кінетичні властивості.

У зв'язку з цим розглянемо простий випадок, коли закон дисперсії носіїв струму в ізотропному

кристалі параболічний $e = \frac{p^2}{2m\dot{m}}$, а безрозмірний

функціонал $I(l, j, m^\bullet, T)$ – за формулою (18) для параболічного закону дисперсії описується такою загальною формулою:

$$I(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty x^{[i+(r-1/2)j+3/2]} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx = F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet), \quad (21)$$

В цій формулі функція $F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet)$ з нижнім індексом $[i+(r-1/2)j+3/2]$ – це, добре вивчений в кінетичній теорії кристалів, інтеграл Фермі.

Формула (21) дає можливість за допомогою інтегралів Фермі розрахувати всю множину кінетичних властивостей (7)–(15) для кристалів з довільним рівнем виродження їх носіїв струму.

Для невироджених носіїв зарядів ($m^\bullet < -4$) інтеграл Фермі має таке значення:

$$F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet) = \Gamma\left(i + \left(r - \frac{1}{2}\right)j + \frac{5}{2}\right) \cdot e^{m^\bullet},$$

де $\Gamma\left(i + \left(r - \frac{1}{2}\right)j + \frac{5}{2}\right)$ – гамма функція Ейлера.

Отже, в цьому випадку маємо:

$$I(l, j, m^\bullet, T) = \Gamma\left(i + \left(r - \frac{1}{2}\right)j + \frac{5}{2}\right) \cdot e^{m^\bullet}, \quad (22)$$

У випадку сильного виродження ($m^\bullet > +4$) інтеграл Фермі (21) добре апроксимується такою формулою:

$$F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}(m^\bullet) \cong (m^\bullet)^{[i+(r-1/2)j+3/2]}, \quad (23)$$

тому безрозмірний функціонал (38) дорівнює:

$$I(l, j, m) \cong m^{[i+(r-1/2)j+3/2]}, \quad (24)$$

Формули (22) та (24) дають можливість розрахувати кінетичні властивості кристала (7) - (15) з невиродженими, або сильно виродженими носіями струму з параболічним законом дисперсії. Згідно з цими розрахунковими алгоритмами маємо такі результати розрахунків:

а) для кристалів з невиродженими носіями зарядів

$$s(m^\bullet, T) = en(m^\bullet, T)U_D(T), \quad (25)$$

$$R(m^\bullet, T) = \frac{1}{zen(m^\bullet, T)} \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\Gamma\left(2r + \frac{3}{2}\right)}{(\Gamma(r+2))^2}, \quad (26)$$

$$a(m^\bullet, T) = \frac{k}{ze} \left[(r+2) - m^\bullet \right], \quad (27)$$

$$N(m^\bullet, T) = \frac{k}{e} U_H(T) \left(\frac{1}{2} - r \right), \quad (28)$$

$$p(m^\bullet, T) = Ta(m^\bullet, T), \quad P(m^\bullet, T) = TN(m^\bullet, T), \quad (29)$$

$$c(m^\bullet, T) = \left(\frac{k}{e} \right)^2 s(m^\bullet, T)T(r+2), \quad (30)$$

$$U_D(T) = U_0^{(r)}(T) \frac{\Gamma(r+2)}{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)},$$

$$U_H(T) = U_D(T) \frac{\Gamma\left(\frac{5}{2}\right)\Gamma\left(2r + \frac{3}{2}\right)}{(\Gamma(r+2))^2}, \quad (31)$$

$$U_H(T) = U(r, T) \frac{\Gamma\left(2r + \frac{3}{2}\right)}{(\Gamma(r+2))}, \quad (31, a)$$

$$n(m^\bullet, T) = 2 \left(\frac{2pm^\bullet kT}{h^2} \right)^{3/2} \cdot e^{m^\bullet}, \quad (32)$$

б) для кристалів з сильно виродженими носіями зарядів

$$s(m^\bullet, T) = en(m)U_D(m, T) \quad (33)$$

$$R(m, T) = \frac{1}{zen(m)}, \quad (34)$$

$$a(m, T) = \frac{p^2}{3} \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\frac{kT}{m} \right) (r+1), \quad (35)$$

$$N(m, T) = \frac{p^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right) U_H(T) \left(\frac{kT}{m} \right) \left(\frac{1}{2} - r \right), \quad (36)$$

$$p(m, T) = Ta(m, T), \quad P(m, T) = TN(m, T), \quad (37)$$

$$c(m, T) = \frac{p^2}{3} \left(\frac{k}{e} \right)^2 s(m, T)T, \quad (38)$$

$$U_H(m, T) = \left[\frac{1}{T} (U_A d(0, r) + U_O d(1, r)) + U_I d(2, r) \right] (m^\bullet)^{(r-5/2)} m^{(r-1/2)}, \quad (39)$$

$$U_H(m, T) = U_D(m, T), \quad (39, a)$$

$$n(m, T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left(\frac{2pm^\bullet m}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (40)$$

У випадку сильного виродження носіїв струму їх рухливості дрейфу U_D і рухливості Холла U_H

співпадають між собою, а температурна функція $U(r, T)$, для розсіювання носіїв струму на теплових кристалічній гратки може характеризуватися показниками розсіювання $r = 0$, або $r = 1$ має таке значення $U(r, T) \sim \frac{1}{T}$. Це складний процес

розсіювання.

Для розсіювання вироджених носіїв струму на іонізованих домішках кристалічної ґратки, яке характеризується показником розсіювання $r = 2$, їх рухливості $U_D(m, T)$ та $U_H(m, T)$ співпадають між собою, тобто маємо

$$U_D(m, T) = U_H(m, T) = U_I \cdot (m^{\bullet})^{-1/2} m^{3/2} \sim const.$$

Отже, рухливість носіїв струму в цьому випадку від температури не залежить.

В 2D та 1D кристалах спостерігається просторове квантування енергетичного спектру носіїв струму кристала. У зв'язку з цим в таких кристалах спостерігається кореляція їх кінетичних властивостей з товщиною d .

Дійсно, в цитованій літературі показано, що головні кінетичні функціонали $J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{2D}$ та $J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{1D}$, які визначають кінетичні властивості 2D та 1D кристалів описуються такими алгоритмічними формулами:

$$J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{2D} = J(i, j, m^{\bullet}, T) \exp(-F(d)_{2D}), \quad (41)$$

$$J(i, j, d, m^{\bullet}, T)_{1D} = J(i, j, m^{\bullet}, T) \exp(-F(d)_{1D}), \quad (41)$$

В цих формулах кореляційні функції $F(d)_{1D}$ та $F(d)_{2D}$ мають такі значення:

$$F(d)_{1D} = \frac{3\sqrt{p}}{8} \cdot \frac{F_{[i+(r-1/2)j+1]}^{(m^{\bullet})}}{F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}^{(m^{\bullet})}} \cdot \left(\frac{I_D(T)}{d} \right) \left(1 - \frac{1}{\sqrt{p}} \cdot \frac{F_{[i+(r-1/2)j+1/2]}^{(m^{\bullet})}}{F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}^{(m^{\bullet})}} \cdot \left(\frac{I_D(T)}{d} \right) \right), \quad (42)$$

$$F(d)_{1D} = \frac{3\sqrt{p}}{8} \cdot \frac{F_{[i+(r-1/2)j+1]}^{(m^{\bullet})}}{F_{[i+(r-1/2)j+3/2]}^{(m^{\bullet})}} \left(\frac{I_D(T)}{d} \right), \quad (43)$$

а функція $I_D(T) = \left(\frac{h^2}{2pm^{\bullet}kT} \right)^{1/2}$ – це довжина теплової хвилі Дебройля, функціонал $J(i, j, m^{\bullet}, T)$ описується формулою (17).

Досить детальний метод аналізу

експериментальних даних за допомогою формул (7)-(15), деяких кінетичних властивостей 3D кристалів із законом дисперсії Кейна приведений в цитованій роботі [2].

Буджак Я.С. – професор, доктор фізико-математичних наук.

[1] Я.С. Буджак, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 7 (2017).

[2] Я. Буджак, В. Чабан, Енергетичні та кінетичні властивості напівпровідникових кристалів («ПростірМ», Львів, 2017).

Ja.S. Budjak

A Set of Important Kinetic Properties of Crystals and their General Statistical Calculations

National University "Lviv Polytechnic", 12 Bandery st., Lviv, Ukraine, 79013, e-mail: jabudjak@ukr.net

In non-equilibrium thermodynamics, the generalized equations of electric conductivity and heat conductivity are well known. They describe the response of the conductive medium to the effect of the drift fields in it and the magnetic field. These equations include phenomenological tensors and coefficients that determine the whole set of important kinetic properties of conducting crystals. Therefore, in order to find out the nature of crystal properties, it is necessary to clarify the nature of the set of kinetic tensors and the coefficients included in the general equilibrium of electrical conductivity and thermal conductivity. In this article, we will calculate the whole complex of these important quantities for isotropic crystals by statistical physics methods for general conditions of observation. And show the effect of spatial quantization on kinetic properties in 2D and 1D crystals.

Keywords: Gibbs potential, entropy, electrical conductivity, thermal conductivity, algorithm, tensor.