

Я.С. Буджак<sup>1</sup>, Т. Вацлавський<sup>2</sup>

## Важливі питання статистичної теорії теплових і кінетичних властивостей кристалів

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Краківська політехніка, м. Краків, Польща, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

В даній роботі приведені лаконічні розрахункові алгоритмічні формули теплових і кінетичних властивостей кристалів. Ці формули обґрунтовані для ізотропних кристалів з довільним законом дисперсії для носіїв струму, які розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки. В роботі ці алгоритмічні формули були використані для розрахунків важливих властивостей кристалів з непараболічним законом дисперсії Кейна для носіїв струму і описано шлях переходу до кристалів з параболічним законом дисперсії.

**Ключові слова:** потенціал Гіббса, хімічний потенціал, електропровідність, теплопровідність, тензор.

Стаття поступила до редакції 03.12.2019; прийнята до друку 15.12.2019.

### I. Теплові властивості газу носіїв зарядів в кристалах

В стані термодинамічної рівноваги «вільні» носії заряду рухаються хаотично, їх середня енергія зберігається, а ентропія всієї сукупності носіїв заряду має максимальне значення. Це термодинамічно рівноважний газ носіїв зарядів. Він описується великим термодинамічним потенціалом Гіббса  $\Omega$ . Цей потенціал, як показано в цитованій літературі [1–5], описується такою загальною алгоритмічною формулою:

$$\Omega = -V \int_0^{\infty} \frac{G(\varepsilon)}{\left(\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right) + 1\right)} d\varepsilon = -V \int_0^{\infty} G(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1\text{T})$$

В цій формулі  $V$  – об'єм кристала,  $f_0(\varepsilon)$  – відома функція Фермі–Дірака,  $G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon$ , а

$g(\varepsilon) = \frac{dG(\varepsilon)}{d\varepsilon}$  – густина енергетичних рівнів в дозволеній зоні енергії,  $\varepsilon$  – енергія квантової частинки, яка залежить від її вектора квазіімпульсу  $\vec{p}$ . Функція  $\varepsilon(\vec{p})$  має назву закону дисперсії. За законами квантової механіки точний закон дисперсії  $\varepsilon(\vec{p})$  – це парна і періодична функція вектора  $\vec{p}$ .

Теплові властивості квантових газів, через посередництво великого термодинамічного потенціалу Гіббса  $\Omega$  (1T), описуються такою множиною загальних алгоритмічних формул:

$$U_n = \Omega_n - \left(\frac{d\Omega_n}{d\mu}\right)_T \mu - \left(\frac{d\Omega_n}{dT}\right)_\mu T = V \cdot n(\mu^\bullet, T) \cdot \left(\frac{\Omega}{V \cdot J(0, \mu^\bullet, T)} + \frac{J(1, \mu^\bullet, T)}{J(0, \mu^\bullet, T)}\right), \quad (2\text{T})$$

$$H_n = -\left(\frac{d\Omega_n}{d\mu}\right)_T \mu - \left(\frac{d\Omega_n}{dT}\right)_\mu T = V \cdot n(\mu^\bullet, T) \cdot \left(\frac{J(1, \mu^\bullet, T)}{J(0, \mu^\bullet, T)}\right), \quad (3\text{T})$$

$$F_n = \Omega_n - \left( \frac{d\Omega_n}{d\mu} \right)_T \mu = V \cdot n(\mu^\bullet, T) \cdot \left( \frac{\Omega}{V \cdot J(0, \mu^\bullet, T)} + \mu \right), \quad (4\Gamma)$$

$$G_n = - \left( \frac{d\Omega_n}{d\mu} \right)_T \mu = V \cdot J(0, \mu^\bullet, T) \cdot \mu = V \cdot n(\mu^\bullet, T) \cdot \mu, \quad (5\Gamma)$$

$$\Omega = -V \int_0^\infty \frac{G(\varepsilon)}{\left( \exp\left( \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) + 1 \right)} d\varepsilon = -V \int_0^\infty G(\varepsilon) f_0(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (6\Gamma)$$

$$S_n = - \left( \frac{d\Omega_n}{dT} \right)_\mu = \frac{U_n - F_n}{T} = \frac{V}{T} \cdot n(\mu^\bullet, T) \cdot \left( \frac{J(1, \mu^\bullet, T)}{J(0, \mu^\bullet, T)} - \mu \right), \quad (7\Gamma)$$

$$C_{Vn} = \left( \frac{dU_n}{dT} \right)_V, \quad (8\Gamma)$$

$$PV = -\Omega_n = kT \ln(\Xi_n) = N_n \frac{J(G(\varepsilon))}{J(g(\varepsilon))}, \quad (9\Gamma)$$

$$\frac{N_n}{V} = - \frac{1}{V} \left( \frac{d\Omega_n}{d\mu} \right) = \int_0^\infty G(\varepsilon) \left( - \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = J(0, \mu^\bullet, T) = n(\mu^\bullet, T)_n. \quad (10\Gamma)$$

В цих формулах  $n(\mu^\bullet, T)_n$  означає концентрацію газу носіїв струму кристала, крім того, використано таке загальне позначення інтеграла:

$$J(i, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty \varepsilon^i \cdot G(\varepsilon) \left( - \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad \text{де}$$

$$f_0(\varepsilon) = \left( \exp\left( \frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right) + 1 \right)^{-1} - \text{відома функція}$$

Фермі-Дірака.

Значення і фізичний зміст термодинамічних потенціалів (2г) – (10г) описаний в цитованій літературі [1-5].

## II. Кінетичні властивості провідних кристалів

Кінетичні властивості провідних кристалів зумовлюються концентрацією "вільних носіїв" заряду в кристалах і характером їх руху в міжвузлях кристалічної ґратки.

В стані термодинамічної рівноваги "вільні" носії заряду рухаються хаотично, їх середня енергія зберігається, а ентропія всієї сукупності носіїв заряду має максимальне значення. Це термодинамічно рівноважний газ носіїв заряду. Необхідними умовами такого стану є постійність температури і хімічного потенціалу в усіх точках системи. Коли одна з цих умов не виконується, то в системі виникають нерівноважні процеси, які намагаються привести цю систему в стан термодинамічної рівноваги.

Кристал, як термодинамічну систему, можна вивести зі стану термодинамічної рівноваги, створивши в ньому електричне поле з вектором напруженості  $\vec{E}$ , градієнт хімічного потенціалу  $\nabla\mu$ ,

або градієнт температури  $\nabla T$ . Ці поля можуть існувати в кристалі і одночасно. За наявності таких полів у кристалі виникають потоки маси, енергії та заряду, які описуються першим та другим законами

$$\text{нерівноважної термодинаміки} \quad \frac{dU_e}{dt} = -\text{div}\vec{q} + \vec{j}\vec{E},$$

I– (перший закон нерівноважної термодинаміки)

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \vec{j}\vec{E} - \frac{\vec{q}\nabla_r T}{T} \right), \quad \text{II} - \text{(другий закон}$$

нерівноважної термодинаміки).

У цих законах  $\vec{j}, \vec{q}$  – це вектори густини електричного струму та теплового потоку, а  $U_e, S$  – 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. Тому маємо

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \vec{j}\vec{E} - \frac{\vec{q}\nabla_r T}{T} \right) \geq 0$$

У нерівноважній термодинаміці показано, що при описаних умовах в кристалі виникають процеси перенесення електрики і теплоти, які описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності:

$$\vec{j} = (\sigma_{ik}(\vec{B}))\vec{E} - (\beta_{ik}(\vec{B}))\nabla_r T, \quad (1)$$

$$\vec{q} = (\gamma_{ik}(\vec{B}))\vec{E} - (h_{ik}(\vec{B}))\nabla_r T. \quad (2)$$

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. Різні коефіцієнти, які входять в ці рівняння  $(\sigma_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(\beta_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(\gamma_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(h_{ik}(\vec{B}))$  – це тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним способом характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища (кристала).

Приведені в даній роботі розрахунки тензорів кінетичних коефіцієнтів та коефіцієнтів різних ефектів розраховані за допомогою великого термодинамічного потенціалу  $\Omega$ , який, детально описаний в роботах [1-5], дорівнює:

$$\Omega = -2V \int_0^{\infty} \frac{G(\varepsilon)}{\left( \exp\left( \frac{\varepsilon - \mu - \Delta\mu_{\vec{p}}}{kT} \right) + 1 \right)} d\varepsilon. \quad (3)$$

В цій формулі  $\varepsilon$  – закон дисперсії носіїв зарядів,

а  $\Delta\mu_{\vec{p}}$  – зміна хімічного потенціалу однієї частинки під дією збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги, у відсутності таких збурень  $\Delta\mu_{\vec{p}} = 0$  і тоді цей термодинамічний потенціал дорівнює великому класичному потенціалу Гіббса.

Значення  $\Delta\mu_{\vec{p}}$  розрахований у роботах [1-5], в яких показано, що  $\Delta\mu(\vec{p})$  є непарна функція вектора  $\vec{p}$  і має аналітичну залежність від закону дисперсії, хімічного потенціалу і вектора магнітної індукції  $\vec{B}$ .

Статистичні рівняння (1) та (2), розраховані за допомогою потенціалу (3), шляхом лінійного перетворення можна привести до такого вигляду:

$$\vec{E} = (\rho_{ik}(\vec{B}) + R_{ik} \delta_{ikl} B_l) \vec{j} + (\alpha_{ik}(\vec{B}) + N_{ik} \delta_{ikl} B_l) \nabla_{\vec{r}} T, \quad (4)$$

$$\vec{q} = (\pi_{ik}(\vec{B}) + P_{ik} \delta_{ikl} B_l) \vec{j} - (\chi_{ik}(\vec{B}) + S_{ik} \delta_{ikl} B_l) \nabla_{\vec{r}} T. \quad (5)$$

В цих рівняннях  $\delta_{ikl}$  – одиничний антисиметричний тензор Леві-Чівіта. Він має такі властивості:  $\delta_{ikl} = 1$ , якщо „ $ikl$ ” – парна перестановка трьох чисел „ $ikl$ ”;  $\delta_{ikl} = -1$ , якщо „ $ikl$ ” – непарна перестановка цих чисел;  $\delta_{ikl} = 0$ , якщо хоч би два із трьох індексів збігаються між собою. Крім того, в цих формулах по суміжних індексах „ $l$ ”, які повторюються, ведеться сумування.

Фізичний зміст статистичних тензорів, які входять у рівняння (4) і (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  $(\rho_{ik})$ ,  $(\alpha_{ik})$ ,  $(\pi_{ik})$ ,  $(\chi_{ik})$  – це, відповідно, матеріальні тензори питомого опору, ефекта Зеебека, ефекту Пельтьє та питомої теплопровідності; а коефіцієнти  $R_{ik}$ ,  $N_{ik}$ ,  $P_{ik}$ ,  $S_{ik}$  – це відповідно коефіцієнти Холла, Нернста-Еттингсгаузена, Нернста, Рігі-Ледюка.

Всі тензори і коефіцієнти, у відповідності з

принципом симетрії Онзагера для кінетичних коефіцієнтів, можуть бути лише парними функціями вектора магнітної індукції, а тензорні коефіцієнти  $R_{ik}$ ,  $N_{ik}$ ,  $P_{ik}$ ,  $S_{ik}$  – в ізотропних кристалах вироджуються в скаляри  $R$ ,  $N$ ,  $P$ ,  $S$ .

Рівняння (4),(5) показують, що при наявності магнітного поля в кристалі, відносно прості явища електропровідності і теплопровідності ускладнюються.

В цьому випадку появляються 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 провідності (1), електричний струм складається із омичної частини, пропорційної напруженості електричного поля і теплової, пропорційної градієнту, температури.

Отже, проведений аналіз показує, що узагальнені рівняння електропровідності (4) та теплопровідності (5) для ізотропних кристалів можна записати в такій формі:

$$\vec{E} = (\rho_{ik}(\vec{B})) \vec{j} + R(\vec{B}) [\vec{B} \times \vec{j}] + (\alpha_{ik}(\vec{B})) \nabla_{\vec{r}} T + N(\vec{B}) [\vec{B} \times \nabla_{\vec{r}} T], \quad (6)$$

$$\vec{q} = (\pi_{ik}(\vec{B})) \vec{j} + P(\vec{B}) [\vec{B} \times \vec{j}] - (\chi_{ik}(\vec{B})) \nabla_{\vec{r}} T + S(\vec{B}) [\vec{B} \times \nabla_{\vec{r}} T]. \quad (7)$$

В цих рівняннях квадратними дужками позначено векторні добутки відповідних векторів.

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.

Розрахункові формули тензорів і кінетичних коефіцієнтів рівнянь (6), (7) при довільному напрямку вектора магнітної індукції в кристалі мають дуже складну будову і симетрію.

Найпростішу будову і симетрію ці формули мають, коли вектор магнітної індукції спрямований вздовж однієї головної вісі енергетичної долини кристалу. Тоді всі симетричні тензори стають діагональними, а антисиметричні мають найпростішу форму. В ізотропних кристалах будь-яку вісь можна вважати головною.

Так, наприклад, якщо позначити головні

координатні осі Декартової системи координат індексами "123", а вектор магнітної індукції спрямувати вздовж вісі "3", яка направлена вздовж головної вісі енергетичної долини кристала і нормальна до векторів  $\vec{E}_d$  і  $\nabla_{\vec{r}}T$ , то при таких умовах спостережень всі тензори і коефіцієнти у рівняннях (6), (7) залежать від вектора індукції  $B_3$ , тоді симетричні тензори стають діагональними, а антисиметричні мають найпростішу форму. В цьому випадку, враховуючи структуру тензорів цих рівнянь, розраховані тензори і коефіцієнти цих рівнянь описуються такими формулами:

$$(\rho_{ij}(B_3)) = (\rho_{ii}(B_3)\delta_{ij}),$$

$$\rho_{11}(B_3) = \rho_{22}(B_3) = \frac{1}{en} \cdot \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T)\Delta(B)}, \quad \rho_{33}(0) = \frac{1}{en} \cdot \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)}, \quad (8)$$

$$R(B_3) = \frac{1}{zen} \cdot \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)J(0,2, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T)^2 \Delta(B_3)}, \quad (9)$$

$$(\alpha_{ij}(B_3)) = (\alpha_{ii}(B_3)\delta_{ij}), \quad \alpha_{11}(B_3) = \alpha_{22}(B_3) = \frac{k}{ze} \cdot \left\{ \left[ \frac{J(1,1, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T)} - \mu^\bullet \right] + \frac{J(0,2, B_3, \mu^\bullet, T)^2}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T)^2} \cdot \left[ \frac{J(1,2, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,2, B_3, \mu^\bullet, T)} - \mu^\bullet \right] \cdot B_3^2 \right\} \frac{1}{\Delta(B_3)},$$

$$(\alpha_{33}(0)) = \frac{k}{ze} \cdot \left[ \frac{J(1,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)} - \mu^\bullet \right], \quad (10)$$

$$N(B_3) = \left( \frac{k}{e} \right) \cdot \frac{J(0,2, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T) \cdot \Delta(B_3)} \cdot \left[ \frac{J(1,2, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,2, B_3, \mu^\bullet, T)} - \frac{J(1,1, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T)} \right], \quad (11)$$

$$(\pi_{ij}(B_3)) = T \cdot (\alpha_{ij}(B_3)), \quad (12)$$

$$P(B_3) = T \cdot N(B_3), \quad (13)$$

$$(\chi_{ij}(B_3)) = \left( \frac{k}{ze} \right)^2 \cdot T \cdot (X_{ij}(B_3)), \quad (14)$$

$$S(\vec{B})(\delta_{ijl}B_l) = \left( \frac{k}{ze} \right)^2 \cdot T \cdot (\Sigma_{ij}(B_3)). \quad (15)$$

Формули (14) і (15) описуються громіздкими і важкими для аналізу виразами, тому вони описані в загальному вигляді, а їх точні значення в роботі не приведені.

Всі формули (8)–(15) мають аналітичну

залежність від головного розрахункового функціонала, який має таке значення:

$$J(i, j, B_3, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^i \frac{u(\varepsilon)^j}{\delta(B_3)} G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon,$$

$$\delta(B_3) = 1 + (u(\varepsilon)B_3)^2, \quad (16)$$

та безрозмірної функції:

$$\Delta(B_3) = 1 + \frac{J(0,2, B_3, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, B_3, \mu^\bullet, T)^2} B_3^2. \quad (16a)$$

Цей функціонал має такі очевидні властивості:

$$J(i, j, B_3, \mu^\bullet, T)_{(uB_3) \gg 1} = \frac{1}{B_3^2} \int_0^\infty \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^i u(\varepsilon)^{(j-2)} G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = \frac{1}{B_3^2} J(i, (j-2), \mu^\bullet, T), \quad (17)$$

$$J(i, j, B_3, \mu^\bullet, T)_{(uB_3) \ll 1} = \int_0^\infty \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^i u(\varepsilon)^j G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = J(i, j, \mu^\bullet, T), \quad (18)$$

$$J(0,0, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty G(\varepsilon) \left( -\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon = \int_0^\infty g(\varepsilon) f_0 d\varepsilon = n(\mu^\bullet, T), \quad G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (19)$$

Формули (8)-(15) з функціоналом (16) та функцією  $\Delta(B_3)$  обґрунтовують загальні розрахункові алгоритми важливих кінетичних властивостей однодолинних кристалів з довільним ізотропним законом дисперсії  $\varepsilon_{\vec{p}} = \varepsilon(p)$  носіїв зарядів, що розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки.

Для розрахунків властивостей (8)-(15) в класично сильному магнітному полі, коли виконується умова  $(u(\varepsilon)B_3)^2 \gg 1$ , треба використовувати функціонал (17), а в слабкому магнітному полі, при умові  $(u(\varepsilon)B_3)^2 \ll 1$ , – функціонал (18). В зв'язку з цим формули (8)–(15) можна називати *визначальними формулами*.

*Визначальні формули* допускають розрахунки кінетичних властивостей 2D (плівкових з мікроскопічною товщиною) та 1D (ниткоподібних) кристалів в яких може спостерігатися просторове квантування енергетичного спектру носіїв зарядів.

### 2.1. Кінетичні властивості ізотропних кристалів в сильному магнітному полі

Магнітне поле з індукцією  $B_3$  називаються класично сильними, якщо виконується умова  $(uB_3)^2 \gg 1$  тобто  $\delta(B_3) = 1 + (uB_3)^2 \cong (uB_3)^2$ . Підставляючи значення  $\delta(B_3) = 1 + (uB_3)^2 \cong (uB_3)^2$  у відповідні функціонали різних кінетичних властивостей (8)–(15) та рухливостей носіїв струму, легко можна показати, що при такій умові вони описуються такими формулами :

$$\rho_{11} = \rho_{22} = \frac{1}{en} \frac{J(0,-1, \mu^\bullet, T)}{J(0,0, \mu^\bullet, T)}; \quad (8a)$$

$$\rho_{33} = \frac{1}{en} \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)} \quad (9a)$$

$$R = \frac{1}{zen}, \quad (9a)$$

$$\alpha_{11} = \alpha_{22} = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{J(1,0, \mu^\bullet, T)}{J(0,0, \mu^\bullet, T)} - \mu^\bullet \right]; \quad (10a)$$

$$\alpha_{33} = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{J(1,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,0, \mu^\bullet, T)} - \mu^\bullet \right]$$

$$N(B_3) \sim \left( \frac{J(0,-1, \mu^\bullet, T)}{J(0,0, \mu^\bullet, T)B_3} \right)^2, \quad (11a)$$

$$\pi_{ii}(B_3) = T\alpha_{ii}(B_3), \quad (12a)$$

$$P(B_3) = TN(B_3), \quad (13a)$$

$$\chi_{11}(B_3) = \chi_{22}(B_3) \sim \left( \frac{J(0,-1, \mu^\bullet, T)}{J(0,0, \mu^\bullet, T)B_3} \right)^2;$$

$$\chi_{33}(B_3) = \chi_{33}(0), \quad (14a)$$

$$U_H(B_3) = U_D(B_3) = \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)}{J(0,-1, \mu^\bullet, T)}. \quad (15a)$$

Отже, як видно із попередніх наближень, в сильному магнітному полі поперечний магнітний опір, коефіцієнт ефекту Холла, коефіцієнт ефекту Зеебека та рухливості Холла  $U_H$  і дрейфа  $U_D$  досягають свого стаціонарного значення, а електронна теплопровідність та коефіцієнт попереднього ефекту Нернста–Еттінгсгаузена обернено пропорційні квадрату магнітної індукції.

Тобто, в сильних полях відбувається відомий ефект вимороження електронної теплопровідності та сильне зменшення ефекту Нернста –Еттінгсгаузена. При цьому коефіцієнт Зеебека не залежить від механізмів розсіювання, а залежить лише від структури енергетичного спектра. Таку саму незалежність від механізмів розсіювання має і коефіцієнт Холла .

### 2.2. Кінетичні властивості ізотропних кристалів в слабкому магнітному полі, або у його відсутності

Магнітне поле  $B_3$  в кристалі називається слабким, якщо воно відповідає умові  $(u(\varepsilon)B_3) \ll 1$ . При такій умові легко показати, що визначальні алгоритмічні формули (8)-(15) мають такі значення:

$$\rho(\mu^\bullet, T) = \frac{1}{en} \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)}, \quad (86)$$

$$R(\mu^\bullet, T) = \frac{1}{zen} \frac{J(0,0, \mu^\bullet, T)J(0,2, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)^2}, \quad (96)$$

$$\alpha(\mu^\bullet, T) = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{J(1,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)} - \mu^\bullet \right], \quad (106)$$

$$N(\mu^\bullet, T) = \left(\frac{k}{e}\right) U_H(\mu^\bullet, T) \left[ \frac{J(1,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)} - \frac{J(1,2, \mu^\bullet, T)}{J(0,2, \mu^\bullet, T)} \right], \quad (116)$$

$$\pi(\mu^\bullet, T) = T\alpha(\mu^\bullet, T), \quad (126)$$

$$P(\mu^\bullet, T) = TN(\mu^\bullet, T), \quad (136)$$

$$\chi(\mu^\bullet, T) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \frac{T}{\rho(\mu^\bullet, T)} \left[ \frac{J(2,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)} - \left( \frac{J(1,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)} \right)^2 \right], \quad (146)$$

$$U_H(\mu^\bullet, T) = \frac{J(0,2, \mu^\bullet, T)}{J(0,1, \mu^\bullet, T)}; \quad U_D(\mu^\bullet, T) = \frac{J(0,1, \mu^\bullet, T)}{J(0,0, \mu^\bullet, T)}, \quad (156)$$

Ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції  $\vec{B}$  цього поля відповідає умові  $(u(\varepsilon)B_3) \ll 1$ .

Всі алгоритмічні формули (8а)-(15а) та (8б)-(15б) розраховані статистичними методами за допомогою великого нерівноважного потенціалу Гіббса (3).

Всі розрахунки виконані при таких загальних умовах постереження:

- носії струму в кристалі характеризуються відносною ефективною масою  $m_n$  для електронів, або  $m_p$  для дірок, які в ізотропному кристалі характеризуються таким загальним законом дисперсії :

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mm_n} = \frac{p^2}{2mm_n} = E(\varepsilon), \quad (20)$$

$m$  – маса електрона;

величина  $E(\varepsilon)$  – однорідна квантово-механічна функція першого порядку, яка має залежність від енергії носіїв струму в кристалі.

При таких загальних умовах розрахунків основний розрахунковий функціонал кінетичних властивостей кристала (18) має таке значення:

$$J(i, j, \mu^\bullet, T) = U(r, T)^j N_C(T) I(i, j, \mu^\bullet, T), \quad (21)$$

де використані такі позначення:

$$N_C(T) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m m_n k T}{h^2} \right)^{3/2}. \quad (22)$$

$U(r, T)$  – розмірна функція температури з розмірністю рухливості, вона описується такою формулою:

$$U(r, T) = \left[ \frac{1}{T} (U_A \delta(0, r) + U_O \delta(1, r)) + U_I \delta(2, r) \right] (m_n)^{(r-5/2)} T^{(r-1/2)}, \quad (23)$$

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  $\delta(m, n)$  – це відома функція Кронеккера, вона має такі значення:  $\delta(m, n) = 1$ , якщо  $m = n$ ,  $\delta(m, n) = 0$ , якщо  $m \neq n$ ;  $r$  – називається показником розсіювання і має такі значення:  $r = 0$  для розсіювання на акустичних фононах і на точкових дефектах кристалічної ґратки;  $r = 1$  для розсіювання на оптичних фононах при високих температурах вищих від температури Дебая;  $r = 2$  для розсіювання на іонах домішкових атомів; а безрозмірний функціонал  $I(i, j, \mu^\bullet, T)$  дорівнює:

$$I(i, j, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i \frac{(E(x))^{(rj-j/2+3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( - \frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx. \quad (24)$$

Застосуємо тепер цей функціонал для розрахунків кінетичних властивостей ізотропних кристалів з вузькими забороненими зонами енергії  $E_G$ .

В таких кристалах, як правило, закони дисперсії електронів і дірок описуються непараболічною зоною Кейна:

$$\frac{p^2}{2m_m} = E(\varepsilon) = \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{E_G} = \varepsilon + \beta(T) \frac{\varepsilon^2}{kT}, \quad \beta(T) = \frac{kT}{E_G}. \quad (25)$$

Для закону дисперсії (25) і актуальних механізмів розсіювання, які визначаються показником розсіювання  $r$ , функціонал (24) має таке значення:

$$I(i, j, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i \frac{(x + \beta(T)x^2)^{(rj-j/2+3/2)}}{(1 + 2\beta(T)x)^{2j}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx. \quad (26)$$

В цій формулі  $\beta(T)$  - параметр непараболічності спектра, який в кристалах з широкою забороненою зоною  $E_G$  може мати значення багато менше від одиниці, і тоді непараболічна зона Кейна (25) перетворюється в параболічну зону енергії, а всі розрахунки в цьому випадку будуть відноситись до кристалів з параболічним законом дисперсії.

Підставивши функціонал (21) з безрозмірним функціоналом (26) в алгоритмічні формули (8а)-(15а) та (8б)-(15б), одержимо множину розрахункових формул важливих кінетичних властивостей кристалів з ізотропною непараболічною зоною енергії носіїв

струму.

У кристалах з широкими забороненими зонами  $E_G$  параметр непараболічності  $\beta(T) < 1$ . У зв'язку з цим розкладемо безрозмірний функціонал  $I(l, j, \mu^\bullet, T)$  за формулою (26), в ряд Тейлора по малому параметру непараболічності  $\beta(T) = \frac{kT}{E_g} < 1$  і

обмежимося лінійним членом розвинення. Тоді маємо:

$$\begin{aligned} I(i, j, \mu^\bullet, T) &= I(i, j, \mu^\bullet, T)_{(\beta=0)} + \left( \frac{dI(i, j, \mu^\bullet, T)}{d\beta} \right)_{(\beta=0)} \cdot \beta(T) + \dots = \\ &= F_{a(i,j)}(\mu^\bullet) + (a(i, j) - 4j - i) F_{(a(i,j)+1)}(\mu^\bullet) \cdot \beta(T) + \dots = \\ &= F_{a(i,j)}(\mu^\bullet) \left( 1 + (a(i, j) - i - 4j) \frac{F_{(a(i,j)+1)}(\mu^\bullet)}{F_{a(i,j)}(\mu^\bullet)} \beta(T) \right) \end{aligned} \quad (27)$$

де:

$$F_{a(i,j)}(\mu^\bullet) = \int_0^\infty x^{a(i,j)} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx. \quad (27a)$$

У цих формулах функція  $F_{a(i,j)}(\mu^\bullet)$  з нижнім

індексом  $a(i, j) = \left( \frac{3}{2} + i + rj - \frac{j}{2} \right)$  - це відомий

інтеграл Фермі.

Для невироджених носіїв зарядів інтеграл Фермі (27а) має таке значення

$F_{a(l,j)}(\mu^\bullet) = \Gamma(a(l, j) + 1) \cdot e^{\mu^\bullet}$ , де  $\Gamma(a(l, j) + 1)$  - гамма функція Ейлера, тому в цьому випадку маємо:

$$I(i, j, \mu^\bullet, T) = \Gamma(a(i, j) + 1) \left( 1 + (a(i, j) - i - 4j) \frac{\Gamma(a(i, j) + 2)}{\Gamma(a(i, j) + 1)} \beta(T) \right) \cdot e^{\mu^\bullet}. \quad (28)$$

У випадку сильного виродження ( $\mu^\bullet > +4$ ) інтеграл Фермі (27а), згідно з наближенням Зоммерфельда, має таке значення :

$$F_{a(l,j)}(\mu^\bullet) = \int_0^\infty x^{a(l,j)} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx \approx (\mu^\bullet)^{a(i,j)},$$

тому безрозмірний функціонал (26) дорівнює:

$$I(l, j, \mu) = (\mu^\bullet)^{a(l,j)} \left( 1 + (a(i, j) - i - 4j) \mu^\bullet \beta(T) \right). \quad (29)$$

Формули (28) і (29) дають можливість розрахувати кінетичні властивості кристалу в класично сильному або слабкому магнітному полі з невиродженими, або сильно виродженими носіями струму з непараболічним законом дисперсії Кейна.

В провідних кристалах з широкими забороненими зонами енергії  $E_G$  параметр

непараболічності  $\beta(T) = \frac{kT}{E_G} \ll 1$  дуже малий, тобто

$$\beta(T) = 0.$$

$\beta(T) \rightarrow 0$ . Тому в таких кристалах закон дисперсії параболічний. Для переходу в приведених формулах до параболічного закону дисперсії необхідно параметр непараболічності  $\beta(T)$  прирівняти до нуля

**Буджак Я.С.** – професор, д.ф.-м.н., професор кафедри напівпровідникової електроніки;  
**Вацлавський Т.** – ад'юнкт, доктор філософії з фізики.

- [1] J.S. Budjak, Physics and Chemistry of Solid State 18(1), 7 (2017) (doi: 10.15330/pcss.18.1.7-14).
- [2] Ya.S. Budzhak, T. Waclawski, Physics and Chemistry of Solid State 19(2), 134 (2018) (doi: 10.15330/pcss.19.2.134-138).
- [3] Ya.S. Budzhak, T. Waclawski, Physics and Chemistry of Solid State 19(4), 303 (2018) (doi: 10.15330/pcss.19.4.303-306).
- [4] Ya.S. Budzhak, L.O. Vasilechko, Foundations of statistical theory of thermal and kinetic properties of semiconductor crystals (Liga-Pres, Lviv, 2016).
- [5] Ya.S. Budzhak, A.O. Druzhinin, T. Waclawski, Modern Statistical Methods of Investigations of Properties of Crystals as Micro- and Nanoelectronics Materials (Publishing House of Lviv Polytechnic, Lviv, 2018).

Ya.S. Budzhak<sup>1</sup>, T. Waclawski<sup>2</sup>

## The Important Questions of Statistical Theory of the Crystals' Thermal and Kinetic Properties

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Krakow Polytechnic, Krakow, Poland, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

In this paper, the short algorithmic formulas for computations of the crystals thermal and kinetic properties are given. These formulas are fulfilled the case of isotropic crystals for any one of dispersion laws of current carriers, where these carriers can be scattered by all kinds of the crystal lattice defects. In the paper, these algorithmic formulas were used to calculations the important properties of crystals with the nonparabolic Kane's dispersion law of current carriers. Here, the passing from these non-parabolic dispersion law crystals to the parabolic dispersion law crystals was also described.

**Keywords:** Gibbs potential, chemical potential, electrical conductivity, thermal conductivity, tensor.