

Я.С. Буджак

Великий термодинамічний потенціал Гіббса в теорії кінетичних властивостей кристалів

Національний університет «Львівська політехніка», С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

В даній роботі за допомогою великого термодинамічного потенціалу Гіббса були обґрунтовані кінетичні тензори відомих в нерівноважній термодинаміці узагальнених рівнянь електропровідності та теплопровідності. Ці тензори визначають розрахункові алгоритми матеріальних тензорів провідних кристалів та коефіцієнтів різних гальваномагнітних і термомагнітних ефектів. Ці алгоритми – прагматичні формули в розрахункових задачах кінетичних властивостей кристалів та в задачах прогнозування напівпровідникових кристалів із заданими властивостями. Їх прагматичність підтверджується величезною кількістю наукових робіт присвячених дослідженням кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів.

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

Стаття постуила до редакції 22.11.2016; прийнята до друку 05.03.2017.

I. Елементи загальної теорії кінетичних властивостей 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.

Наявність в кристалі дрейфових збурень, а саме електричного поля з напруженістю \vec{E} , градієнта температури $\nabla_r T$, (ці збурення можуть існувати в кристалі одночасно) зумовлює вихід газу носіїв заряду із стану термодинамічної рівноваги і перетворює його на нерівноважний ансамбль частинок. В такому випадку на кожен зарядом ze діє дрейфова сила \vec{F}_d [1-4]:

$$\vec{F}_d = ze\vec{E}_d; \quad \vec{E}_d = \vec{E} - \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\frac{e - m}{kT} \right) \nabla_r T \quad (1)$$

де e – заряд електрона, $z = \pm 1$ – знак заряду, ϵ – середня енергія носія заряду, k – постійна Больцмана, T – температура кристала.

Внаслідок дії дрейфової сили \vec{F}_d всі носії струму починають рухатися спрямовано із швидкістю дрейфа \vec{v}_d , яка залежить як від \vec{F}_d , так і від властивостей кристалу.

Наявність дрейфової швидкості \vec{v}_d , спричиняє утворення потоку частинок. При цьому відбувається перенесення електрики, теплоти (енергії) тощо. Отже, сукупність носіїв зарядів у кристалах, за наявності дрейфових полів, перетворюється у великий канонічний нерівноважний ансамбль із змінною кількістю частинок.

Такий великий канонічний ансамбль, як показано в роботі [1], враховуючи спінове виродження, характеризується великим термодинамічним потенціалом Гіббса

$$\Omega = -2kT \sum_p \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{m + \Delta m_p^r - e_p^r}{kT} \right) \right\}, \quad (2)$$

В цій формулі \vec{p} – хвильовий вектор носія заряду, e_p^r – закон дисперсії носіїв зарядів, а Δm_p^r – зміна хімічного потенціала однієї частинки під дією збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги; у відсутності таких збурень $\Delta m_p^r = 0$.

Значення $\Delta m_p^{\mathbf{r}}$ розраховане у роботі [1], в якій показано, що $\Delta m_p^{\mathbf{r}}$ є непарна функція вектора \mathbf{p} , а

для ізотропного кристала вона має таке значення:

$$\begin{aligned} \Delta m_p^{\mathbf{r}} &= z p \left(u_{ij}^{\mathbf{r}}(\mathbf{B}, e) \right) E_d = z p^{\mathbf{r}} \left(\frac{u(e) d_{ij} + z u(e)^2 d_{ijl} B_l + u(e)^3 B_i B_j}{d(\mathbf{B})} \right) E_d = \\ &= z p^{\mathbf{r}} \left(u_{ij}^{(s)}(\mathbf{B}, e) \right) E_d + z p^{\mathbf{r}} \left(u_{ij}^{(a)}(\mathbf{B}, e) \right) E_d; \left(u_{ij}^{(s)}(\mathbf{B}, e) \right) = \left(\frac{u(e) d_{ij} + u(e)^3 B_i B_j}{d(\mathbf{B})} \right); \\ \left(u_{ij}^{(a)}(\mathbf{B}, e) \right) &= \left(\frac{z u(e)^2 d_{ijl} B_l}{d(\mathbf{B})} \right); \quad d(\mathbf{B}) = 1 + (u(e) B)^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Функція $u = u(e)$, яка входить в ці рівняння, має розмірність рухливості носія заряду $\left(\frac{m^2}{V \cdot s} \right)$. За

допомогою цієї функції описується вплив механізмів розсіювання носіїв струму на кінетичні властивості кристалів. За своїм фізичним змістом $u(e)$ – неусереднена рухливість носія зряду, яка, для кристалів з ізотропним законом дисперсії

$$e_p^{\mathbf{r}} = e(|\mathbf{p}|) = e(p), \text{ дорівнює [1]: } u = \frac{et}{p} \cdot \frac{\partial e}{\partial p}$$

Квантово-механічні розрахунки показують, що в ізотропних кристалах для важливих механізмів розсіювання функцію розсіювання u можна описати такою загальною формулою [5, 6]:

$$u(e) = u^{(r)}(T) p^{(2r-3)} \left(\frac{de}{dp} \right)^2$$

де $u^{(r)}(T)$ відомі для конкретного механізму розсіювання температурні функції, а r називається показником розсіювання і має такі значення: $r=0$ для розсіювання на акустичних фонах і на точкових дефектах кристалічної ґратки; $r=1$ для розсіювання на оптичних фонах при високих температурах вищих від температури Дебая; $r=2$ для розсіювання на іонах домішкових атомів.

В цій формулі верхніми індексами s та a в круглих дужках $(s), (a)$ позначені симетрична та антисиметрична частина тензора $\left(u_{ij}^{\mathbf{r}}(\mathbf{B}, e) \right)$, а d_{ij} і d_{ijl} – це відомі функції Кронекера і Леві-Чівіта.

Далі, користуючись методами статистичної термодинаміки, розрахуємо загальну кількість частинок N цього нерівноважного ансамблю, його внутрішню енергію U , ентальпію H , вільну енергію F , та ентропію S :

$$N = - \left(\frac{d\Omega}{dm} \right)_T = 2 \sum_{\mathbf{p}} f_p^{\mathbf{r}}, \quad (4)$$

$$U = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial m} \right)_T m - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_m T + \Omega = 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(e_p^{\mathbf{r}} - \Delta e_p^{\mathbf{r}} \right) f_p^{\mathbf{r}} \quad (5)$$

$$H = N m - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_m T = -\Omega + 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(e_p^{\mathbf{r}} - \Delta e_p^{\mathbf{r}} \right) f_p^{\mathbf{r}}, \quad (6)$$

$$F = N m + \Omega, \quad (7)$$

$$S = - \left(\frac{d\Omega}{dT} \right)_m = -2k \sum_{\mathbf{p}} \left\{ f_p^{\mathbf{r}} \cdot \ln(f_p^{\mathbf{r}}) + (1 - f_p^{\mathbf{r}}) \cdot \ln(1 - f_p^{\mathbf{r}}) \right\}, \quad (8)$$

де $f_p^{\mathbf{r}}$ – одночастинкова нерівноважна функція розподілу, на якій ґрунтується нерівноважна статистика газу носіїв зарядів. Ця функція описується такою формулою

$$f_p^{\mathbf{r}} = \frac{1}{\exp \left(\frac{e_p^{\mathbf{r}} - m - \Delta m_p^{\mathbf{r}}}{kT} \right) + 1}, \quad (9)$$

Із формули (8) видно, що ентропія нерівноважного газу відповідає відомим термодинамічним співвідношенням для ентропії рівноважного газу. Це означає, що термодинамічний потенціал (2) і функція розподілу (9) відповідають законам термодинаміки нерівноважних процесів.

Для невеликого відхилення кристала від стану термодинамічної рівноваги, коли має місце закон Ома для електричного струму, величина $\Delta m_p^{\mathbf{r}}$ мала в порівнянні з $(m - e_p^{\mathbf{r}})$, тому термодинамічний потенціал Ω (2) і нерівноважну функцію розподілу $f_p^{\mathbf{r}}$ (9) можна розкласти в ряд Тейлора по цій величині, обмежившись лінійним членом розкладу. Тоді маємо:

$$\Omega = -2kT \sum_{\mathbf{p}} \ln \left\{ 1 + \exp \left(\frac{m - e_p^{\mathbf{r}}}{kT} \right) \right\} - 2kT \sum_{\mathbf{p}} \Delta e_p^{\mathbf{r}} f_0(e_p^{\mathbf{r}}), \quad (10)$$

$$f_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} = f_0(\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}}) + \left(-\frac{df_0(\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}})}{d\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}}} \right) \Delta \mathbf{m}(\mathbf{p}), \quad (11)$$

де $f_0(\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} - m}{kT}\right) + 1}$ – відома функція

Фермі–Дірака (це парна функція вектора \mathbf{p}). В зв'язку з цим другий доданок справа у формулі (10) дорівнює нулю, як сума від непарної функції в симетричних межах сумування.

Якщо розвинення (10) і (11) використати для розрахунків величин (4)-(7), то вони набувають таких значень, як для великого рівноважного ансамблю частинок. Це фізично означає, що, при таких умовах спостереження, кількість частинок N і термодинамічні потенціали (5) - (7) нерівноважного фермі–газу в кристалах мають такі ж самі значення,

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(\frac{d\Omega}{dT} \right)_m = \frac{1}{T} \left[2ze \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} f_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \mathbf{E} - 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} - m \right) \mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} f_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \frac{\nabla_r T}{T} \right]. \quad (14)$$

де $\mathbf{v}^{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} \mathbf{e}(\mathbf{p})$ – вектор швидкості носія заряду (струму) в кристалі.

Порівнюючи цей вираз з формулою (13), яка описує другий закон термодинаміки, приходимо до висновку, що вектори \mathbf{j} і \mathbf{q} дорівнюють

$$\mathbf{j}^{\mathbf{r}} = 2ze \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} f_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}}, \quad (15)$$

$$\mathbf{q}^{\mathbf{r}} = 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} - m \right) \mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} f_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}}. \quad (16)$$

Рівняння (15) і (16) відповідно називають узагальненими рівняннями електропровідності та теплопровідності в кінетичній теорії.

В омичній області провідності кристала відхилення його енергетичного стану від стану термодинамічної рівноваги незначне. Тому в статистичних розрахунках для нерівноважної функції

як і для рівноважного.

У нерівноважному газі носіїв зарядів їх ентропія збільшується і відбуваються перенесення електрики і теплоти, які описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки:

$$\frac{dU}{dt} = -\text{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \mathbf{E}, \quad (12)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left(\mathbf{j} \mathbf{E} - \frac{\mathbf{q} \nabla_r T}{T} \right), \quad (13)$$

де \mathbf{j} , \mathbf{q} – вектори густини струму та теплового потоку.

Якщо для розрахунку похідної $\frac{dS}{dt}$ використати точні формули (8) та (9), то в результаті розрахунків отримаємо:

розподілу (9) можна використовувати наближення Тейлора (11).

Далі, у цьому наближенні підчас підсумовування за вектором \mathbf{p} врахуємо те, що $\Delta \mathbf{m}(\mathbf{p})$ і вектор швидкості заряду $\mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{p})$ – непарні функції вектора \mathbf{p} .

Тоді в омичній області провідності кристала з точністю до квадратичних членів за збуренням, яке виводить газ носіїв струму із стану термодинамічної рівноваги, його концентрація n та термодинамічні потенціали мають такі самі значення, як і в стані термодинамічної рівноваги.

За цих умов розрахуємо в омичній області провідності вектори \mathbf{j} та \mathbf{q} , враховуючи (11) маємо:

$$\mathbf{j}^{\mathbf{r}} = 2ze \sum_{\mathbf{p}} \mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \Delta \mathbf{m}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \left(-\frac{df_0}{d\mathbf{e}} \right) = ze 2 \sum_{\mathbf{p}} \frac{1}{p} \left(\frac{d\mathbf{e}}{dp} \right)_{\mathbf{p}} \cdot \Delta \mathbf{m}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \left(-\frac{df_0}{d\mathbf{e}} \right), \quad (17)$$

$$\mathbf{q}^{\mathbf{r}} = 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} - m \right) \mathbf{v}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \Delta \mathbf{m}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \left(-\frac{df_0}{d\mathbf{e}} \right) = ze \left(\frac{kT}{ze} \right) 2 \sum_{\mathbf{p}} \left(\frac{\mathbf{e}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} - m}{kT} \right) \frac{1}{p} \left(\frac{d\mathbf{e}}{dp} \right)_{\mathbf{p}} \cdot \Delta \mathbf{m}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} \left(-\frac{df_0}{d\mathbf{e}} \right), \quad (18)$$

Підставимо в ці рівняння значення функції $\Delta \mathbf{m}_{\mathbf{p}}^{\mathbf{r}} = \Delta \mathbf{m}(\mathbf{p})$ за формулою (3). Далі використаємо відомий формальний метод переходу від сумування до інтегрування. Тоді узагальнені рівняння

електропровідності та теплопровідності для векторів \mathbf{j} та \mathbf{q} набувають такого вигляду:

$$\mathbf{j} = \left(s_{ij}(\mathbf{B}) \right) \mathbf{E} - \left(b_{ij}(\mathbf{B}) \right) \nabla_r T, \quad (19)$$

$\vec{q} = (g_{ij}(\vec{B})) \vec{E} - (h_{ij}(\vec{B})) \nabla_{\vec{r}} T$, (20) $(s_{ij}(\vec{B})), (b_{ij}(\vec{B})), (g_{ij}(\vec{B})), (h_{ij}(\vec{B}))$ називаються
В цих рівняннях коефіцієнти тензорів кінетичних коефіцієнтів і вони відповідно мають такі значення:

$$(s_{ij}(\vec{B})) = en \left(\langle u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right) = en \left(\langle u_{ij}^{(s)}(\vec{B}) \rangle \right) + en \left(\langle u_{ij}^{(a)}(\vec{B}) \rangle \right), \quad (19, a)$$

$$(b_{ij}(\vec{B})) = en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\langle h \cdot u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right) = en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\langle h \cdot u_{ij}^{(s)}(\vec{B}) \rangle \right) + en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\langle h \cdot u_{ij}^{(a)}(\vec{B}) \rangle \right), \quad (19, б)$$

$$(g_{ij}(\vec{B})) = en \left(\frac{k}{ze} \right) T \left(\langle h \cdot u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right) = en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\langle h \cdot u_{ij}^{(s)}(\vec{B}) \rangle \right) + en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\langle h \cdot u_{ij}^{(a)}(\vec{B}) \rangle \right), \quad (20, a)$$

$$(h_{ij}(\vec{B})) = en \left(\frac{k}{ze} \right)^2 T \left(\langle h^2 \cdot u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right) = en \left(\frac{k}{ze} \right)^2 T \left(\langle h^2 \cdot u_{ij}^{(s)}(\vec{B}) \rangle \right) + en \left(\frac{k}{ze} \right)^2 T \left(\langle h^2 \cdot u_{ij}^{(a)}(\vec{B}) \rangle \right), \quad (20, б)$$

В цих рівняннях n – концентрація носіїв струму

$$n = \int_0^\infty G(e) \left(-\frac{df_0}{de} \right) de, \quad (21)$$

кутові дужки, для зручності записів, означають оператор усереднення компонент тензора $h^l \cdot u_{ij}(\vec{B})$:

$$\langle h^l \cdot u_{ij}(\vec{B}, e) \rangle = \frac{\int_0^\infty h^l \cdot u_{ij}(\vec{B}, e) G(e) \left(-\frac{df_0(e)}{de} \right) de}{\int_0^\infty G(e) \left(-\frac{df_0(e)}{de} \right) de}, \quad (22)$$

$$h^l = \left(\frac{e - m}{kT} \right)^l, \quad l = 0, 1, 2, \quad (23)$$

$$G(e) = \int_0^e g(e) de, \quad (24)$$

де $g(e)$ – густина енергетичних станів в енергетичній зоні.

$$u_{ij}(\vec{B}) = u_{ij}(u(e), \vec{B}), \quad (25)$$

$u(e)$ – функція розсіювання.

Рівняння (19) і (20) – це загальновідомі рівняння термодинаміки необоротних процесів. Вони описують відгук провідного середовища на дію електричного поля, градієнта температури, і магнітного поля, яке характеризується вектором індукції \vec{B} .

В узагальнених рівняннях електропровідності (19) та теплопровідності (20) всі коефіцієнти, які стоять при відповідних векторах, називаються тензорами кінетичних коефіцієнтів. Матеріальні тензори кристалів визначаються через посередництво цих коефіцієнтів.

Рівняння (19) та (20) шляхом лінійного перетворення можна привести до такого вигляду:

$$\vec{E} = (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} \vec{j} + (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} \cdot (b_{ij}(\vec{B})) \nabla_{\vec{r}} T, \quad (26)$$

$$\vec{q} = (g_{ij}(\vec{B})) \cdot (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} \vec{j} - \left((h_{ij}(\vec{B})) - (g_{ij}(\vec{B})) \cdot (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} \cdot (b_{ij}(\vec{B})) \right) \nabla_{\vec{r}} T, \quad (27)$$

В цих рівняннях тензори, які множаться на вектори \vec{j} та $\nabla_{\vec{r}} T$, згідно з теорією симетрії Онзагера, мають такі значення:

$$(r_{ij}(\vec{B}) + R_{ij} d_{ijl} B_l) = (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} = \frac{1}{en} \left(\langle u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right)^{-1} \quad (28)$$

$$(a_{ij}(\vec{B}) + N_{ik} d_{ijl} B_l) = (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} \cdot (b_{ij}(\vec{B})) = \left(\frac{k}{ze} \right) \left(\langle u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right)^{-1} \left(\langle h \cdot u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right) \quad (29)$$

$$(p_{ij}(\vec{B}) + P_{ij} d_{ijl} B_l) = (g_{ij}(\vec{B})) \cdot (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} = \left(\frac{k}{ze} \right) T \left(\langle u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right)^{-1} \left(\langle h \cdot u_{ij}(\vec{B}) \rangle \right) \quad (30)$$

$$(c_{ij}(\vec{B}) + S_{ij} d_{ijl} B_l) = (h_{ij}(\vec{B})) - (g_{ij}(\vec{B})) \cdot (s_{ij}(\vec{B}))^{-1} \cdot (b_{ij}(\vec{B})) =$$

$$\begin{aligned}
 &= \left(\frac{k}{ze} \right)^2 T (s_{ij}(\mathbf{B})) \left\{ \left(\langle u_{ij}(\mathbf{B}) \rangle \right)^{-1} \left(\frac{e^2}{(kT)^2} u_{ij}(\mathbf{B}) \right) - \left[\left(\langle u_{ij}(\mathbf{B}) \rangle \right)^{-1} \left(\frac{e}{kT} u_{ij}(\mathbf{B}) \right) \right]^2 \right\} = \\
 &= \left(\frac{k}{ze} \right)^2 T (s_{ij}(\mathbf{B})) \cdot \{ K_{ij}(\mathbf{B}) \}
 \end{aligned} \tag{31}$$

Формула (31) громізка і важка для аналізів, тому вона записується в скороченому вигляді, і в цьому вигляді вона описує закон Відемана–Франца для питомої теплопровідності носіїв зарядів в кристалі при наявності магнітного поля.

В рівняннях (28)-(31) симетричні тензори $(r_{ij}(\mathbf{B}))$, $(a_{ij}(\mathbf{B}))$, $(p_{ij}(\mathbf{B}))$, $(c_{ij}(\mathbf{B}))$ – це відповідно матеріальні тензори питомого опору, коефіцієнта ефекта Зеебека, ефекта Пельтьє і питомої теплопровідності кристала, які необхідно експериментально визначати, або теоретично розраховувати. Вони є парними функціями вектора магнітної індукції.

Коефіцієнти $R_{ij}(\mathbf{B})$ і $P_{ij}(\mathbf{B})$ – це коефіцієнти поперечних гальваноманітних ефектів Холла і Еттінгсгаузена, а коефіцієнти $N_{ij}(\mathbf{B})$ і $S_{ij}(\mathbf{B})$ – коефіцієнти поперечних термомагнітних ефектів Нернста–Еттінгсгаузена і Рігі–Ледюка. Вони є парними функціями вектора магнітної індукції, а в ізотропних кристалах ці коефіцієнти є скалярними парними функціями магнітної індукції, тобто: $R_{ij}(\mathbf{B}) = R(\mathbf{B}) = R(-\mathbf{B})$; $P_{ij}(\mathbf{B}) = P(\mathbf{B}) = P(-\mathbf{B})$, $N_{ij}(\mathbf{B}) = N(\mathbf{B}) = N(-\mathbf{B})$, $S_{ij}(\mathbf{B}) = S(\mathbf{B}) = S(-\mathbf{B})$.

Отже, для ізотропних кристалів рівняння (26) і (27) можна записати в такому вигляді:

$$\mathbf{E} = (r_{ij}(\mathbf{B}))_j \mathbf{r} + R(\mathbf{B}) \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{j}] + (a_{ij}(\mathbf{B})) \nabla_{\mathbf{r}} T + N(\mathbf{B}) [\mathbf{B} \times \nabla_{\mathbf{r}} T], \tag{32}$$

$$\mathbf{q} = (p_{ij}(\mathbf{B}))_j \mathbf{r} + P(\mathbf{B}) \cdot [\mathbf{B} \times \mathbf{j}] - (c_{ij}(\mathbf{B})) \nabla_{\mathbf{r}} T + S(\mathbf{B}) [\mathbf{B} \times \nabla_{\mathbf{r}} T], \tag{33}$$

В цих рівняннях квадратними дужками позначені векторні добутки відповідних векторів, а симетричні тензори і відповідні коефіцієнти поперечних гальваноманітних і термомагнітних ефектів описуються формулами (28-31).

Аналіз рівнянь (32), (33) та відношень (28)-(31) показує, що ізотропний кристал поміщений в магнітне поле стає анізотропним, а відносно прості явища електропровідності і теплопровідності в кристалі ускладнюються. В цьому випадку появляються додаткові поперечні гальваноманітні і термомагнітні ефекти.

Гальваноманітні ефекти зумовлені дією магнітного поля на омичну частину електричного струму, а термомагнітні – на теплову частину, згідно з узагальненим рівнянням електропровідності (19).

Кінетичні тензори і коефіцієнти, які входять в рівняння і відношення (28)-(33), крім визначення природи важливих матеріальних властивостей провідного середовища, мають широке прикладне значення в сучасній твердотілій електроніці, яка в своєму виробництві використовує кристали різної природи.

Всі кінетичні коефіцієнти, які входять в узагальнені рівняння електропровідності (26) і теплопровідності (27), згідно з формулами (19, а), (19, б), (20, а), (20, б) складаються із симетричної та антисиметричної частин тензора. Симетрична частина, згідно з формулою (3), є парна функція вектора

магнітної індукції \mathbf{B} , а антисиметрична – непарна.

Розрахуємо тепер обернений тензор $(\langle u_{ij}(\mathbf{B}) \rangle)^{-1}$ за правилами тензорної алгебри і запишемо ці розрахунки в такому загальному вигляді:

$$(\langle u_{ij}(\mathbf{B}) \rangle)^{-1} = (r_{ij}(\mathbf{B})) = (r_{ij}^{(s)}(\mathbf{B})) + (r_{ij}^{(a)}(\mathbf{B}))$$

Це значення оберненого тензора підставимо у відношення (28-31). Тоді розкладемо всі тензори цих відношень на симетричну і антисиметричну частини і виконаємо елементарні тензорні множення в правій частині цих відношень та розділимо цю частину на симетричну і антисиметричну. Після цього, за допомогою простого метода ідентифікації легко можна обґрунтувати такі загальні фундаментальні розрахункові формули для симетричних тензорів та різних коефіцієнтів поперечних гальваноманітних і термомагнітних ефектів:

$$(r_{ij}(\mathbf{B})) = (r_{ij}^{(s)}(\mathbf{B})) \tag{34}$$

$$R(\mathbf{B}) (d_{ijl} B_l) = (r_{ij}^{(a)}(\mathbf{B})) \tag{35}$$

$$(a_{ij}(\mathbf{B})) = (r_{il}^{(s)}(\mathbf{B}) b_{lj}^{(s)}(\mathbf{B}) + r_{jl}^{(a)}(\mathbf{B}) b_{li}^{(a)}(\mathbf{B})) \tag{36}$$

$$N(\overset{\mathbf{r}}{B})\left(d_{ijl}B_l\right) = \left(r_{il}^{(s)}(\overset{\mathbf{r}}{B})b_{lj}^{(a)}(\overset{\mathbf{r}}{B}) + r_{il}^{(a)}(\overset{\mathbf{r}}{B})b_{lj}^{(s)}(\overset{\mathbf{r}}{B})\right), \quad (37)$$

$$\left(p_{ij}(\overset{\mathbf{r}}{B})\right) = \left(g_{il}^{(s)}(\overset{\mathbf{r}}{B})r_{lj}^{(s)}(\overset{\mathbf{r}}{B}) + g_{il}^{(a)}(\overset{\mathbf{r}}{B})r_{lj}^{(a)}(\overset{\mathbf{r}}{B})\right), \quad (38)$$

$$P(\overset{\mathbf{r}}{B})\left(d_{ijl}B_l\right) = \left(g_{ii}^{(s)}(\overset{\mathbf{r}}{B})r_{ij}^{(a)}(\overset{\mathbf{r}}{B}) + g_{ij}^{(a)}(\overset{\mathbf{r}}{B})r_{ij}^{(s)}(\overset{\mathbf{r}}{B})\right), \quad (39)$$

$$\left(c_{ij}(B_3)\right) = \left(\frac{k}{ze}\right)^2 \cdot T \cdot \left[\left(s_{ij}(B_3)\right)^{(s)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)} + \left(s_{ij}(B_3)\right)^{(a)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)}\right], \quad (40)$$

$$P(\overset{\mathbf{r}}{B})\left(d_{ijl}B_l\right) = \left(\frac{k}{ze}\right)^2 \cdot T \cdot \left[\left(s_{ij}(B_3)\right)^{(s)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)} + \left(s_{ij}(B_3)\right)^{(a)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)}\right] \quad (41)$$

Формула (40) – це закон Відемана–Франца для питомої теплопровідності носіїв зарядів в кристалі при наявності магнітного поля, а формула (41) визначає коефіцієнт $P(\overset{\mathbf{r}}{B})$ поперечного термомагнітного ефекта Рігі–Ледюка.

Розрахункові формули (34-41) 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 кристала. 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 $\overset{\mathbf{E}}{d}$ і $\nabla_{\mathbf{r}}T$, то при таких

умовах спостережень всі тензори і коефіцієнти у рівняннях (34-40) залежать від вектора індукції B_3 , симетричні тензори стають діагональними, а антисиметричні мають найпростішу форму. В цьому випадку, враховуючи структуру тензорів узагальнених рівнянь електропровідності та теплопровідності (19), (20), рівняння (34)-(41) можна привести до такого вигляду:

$$\left(r_{ij}(B_3)\right) = \left(r_{ii}(B_3)d_{ij}\right),$$

$$r_{11}(B_3) = r_{22}(B_3) = \frac{1}{en} \cdot \frac{J(0,0,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)\Delta(B)},$$

$$r_{33}(0) = \frac{1}{en} \cdot \frac{J(0,0,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,\overset{\bullet}{m},T)}, \quad (34, a)$$

$$R(B_3) = \frac{1}{zen} \cdot \frac{J(0,0,\overset{\bullet}{m},T)J(0,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)^2\Delta(B_3)}, \quad (35, a)$$

$$\left(a_{ij}(B_3)\right) = \left(a_{ii}(B_3)d_{ij}\right), \quad a_{11}(B_3) = a_{22}(B_3) =$$

$$= \frac{k}{ze} \cdot \left\{ \left[\frac{J(1,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)} - \overset{\bullet}{m} \right] + \frac{J(0,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)^2}{J(0,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)^2} \cdot \left[\frac{J(1,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)} - \overset{\bullet}{m} \right] \cdot B_3^2 \right\} \frac{1}{\Delta(B_3)}$$

$$\left(a_{33}(0)\right) = \frac{k}{ze} \cdot \left[\frac{J(1,1,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,\overset{\bullet}{m},T)} - \overset{\bullet}{m} \right], \quad (36, a)$$

$$N(B_3) = \left(\frac{k}{e}\right) \cdot \frac{J(0,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T) \cdot \Delta(B_3)} \cdot \left[\frac{J(1,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,2,B_3,\overset{\bullet}{m},T)} - \frac{J(1,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)}{J(0,1,B_3,\overset{\bullet}{m},T)} \right], \quad (37, a)$$

$$\left(p_{ij}(B_3)\right) = T \cdot \left(a_{ij}(B_3)\right), \quad (38, a)$$

$$P(B_3) = T \cdot N(B_3), \quad (39, a)$$

$$\left(c_{ij}(B_3)\right) = \left(\frac{k}{ze}\right)^2 \cdot T \cdot \left[\left(s_{ij}(B_3)\right)^{(s)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)} + \left(s_{ij}(B_3)\right)^{(a)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)}\right], \quad (40, a)$$

$$P(\mathbf{B})\left(d_{ijl}B_l\right)=\left(\frac{k}{ze}\right)^2 \cdot T \cdot \left[\left(s_{ij}(B_3)\right)^{(s)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(a)} + \left(s_{ij}(B_3)\right)^{(a)} \cdot \left(K_{ij}(B_3)\right)^{(s)} \right], \quad (41, a)$$

В цих рівняннях для головного розрахункового функціонала використано таке позначення :

$$J(i, j, B_3, \mathbf{m}^\bullet, T) = \int_0^\infty \left(\frac{e}{kT}\right)^i \frac{u(e)^j}{d(B_3)} G(e) \left(-\frac{df_0}{de}\right) de, \quad (42)$$

Цей функціонал має такі очевидні властивості:

$$J(i, j, B_3, \mathbf{m}^\bullet, T)_{(uB_3) \gg 1} = \frac{1}{B_3^2} \int_0^\infty \left(\frac{e}{kT}\right)^i u(e)^{(j-2)} G(e) \left(-\frac{df_0}{de}\right) de = \frac{1}{B_3^2} J(i, (j-2), \mathbf{m}^\bullet, T) \quad (42, a)$$

$$J(i, j, B_3, \mathbf{m}^\bullet, T)_{(uB_3) \ll 1} = \int_0^\infty \left(\frac{e}{kT}\right)^i u(e)^j G(e) \left(-\frac{df_0}{de}\right) de = J(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T) \quad (42, б)$$

$$J(0, 0, \mathbf{m}^\bullet, T) = \int_0^\infty G(e) \left(-\frac{df_0}{de}\right) de = \int_0^\infty g(e) f_0 de = n(\mathbf{m}^\bullet, T), \quad G(e) = \int_0^e g(e) de, \quad (41, в)$$

Рівняння (34)-(41) з функціоналом (42) обґрунтовують загальні розрахункові алгоритми важливих кінетичних властивостей однодолинних кристалів з довільним ізотропним законом дисперсії $e_{\mathbf{r}} = e(p)$ носіїв зарядів, що розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки. Для розрахунків властивостей (34, а-41, а) в класично сильному магнітному полі треба використовувати функціонал (42, а), а в слабкому магнітному полі – функціонал (42, б). В зв'язку з цим ці рівняння можна називати *визначальними рівняннями*.

Алгоритми цих рівнянь допускають розрахунки кінетичних властивостей 2D (плівкових з мікроскопічною товщиною) кристалів, в яких може спостерігатися просторове квантування енергетичного спектру носіїв зарядів [11].

II. Кінетичні властивості ізотропних кристалів в магнітному полі

Показано, що нерівноважний великий канонічний ансамбль частинок характеризується великим термодинамічним потенціалом (2), ентропією (8) та похідною ентропії по часу, яка описує другий закон нерівноважної термодинаміки (13). Згідно з цим законом нерівноважний ансамбль носіїв зарядів в кристалі зумовлює виникнення в ньому потоку електрики з густиною \mathbf{j} та потоку теплоти з густною \mathbf{q} . Ці потоки описуються рівняннями (19), (20).

Тензори кінетичних коефіцієнтів, які входять в ці рівняння, згідно з теорією симетрії Онзагера, описують визначальними рівняннями (34)-(41) матеріальні тензори кінетичних властивостей кристала, які необхідно або теоретично розраховувати, або експериментально вимірювати.

Аналіз цих формул показує, що при наявності параметрів електронного спектру, приведенного

хімічного потенціалу \mathbf{m}^\bullet і механізму розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної ґратки, тобто функції розсіювання з показником розсіювання r , всі кінетичні властивості кристалів, що описуються формулами (34, а)–(41, а), можна теоретично розрахувати, а також експериментально виміряти. Крім того ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції \mathbf{B} цього поля дорівнює нулю.

Такі методи розрахунків і вимірювань в слабкому магнітному полі детально описані в роботах [8-11], для селенистого свинцю з ізотропним законом дисперсії Кейна. Всі розрахунки в даних роботах виконувались в комп'ютерному пакеті MathCAD, а збіжність розрахованих і експериментальних значень різних кінетичних властивостей кристала оцінювалась за допомогою вписаного в пакет коефіцієнта кореляції Пірсона $corr(K_e, K_t)$. В цьому кореляторі K_e – вектор експериментальних значень кінетичної властивості K , а K_t – вектор теоретичних значень цієї властивості.

При добрій кореляції експериментальних і розрахованих значень, тобто при добрій збіжності цих значень, коефіцієнт кореляції Пірсона дуже близький до одиниці, а при слабкій збіжності цей коефіцієнт помітно менший від одиниці.

В цитованих роботах [8–11] коефіцієнт кореляції Пірсона в аналізах мав значення в такому числовому інтервалі: $corr(K_e, K_t) \cong 0,975 \div 0,99$. Такі значення коефіцієнта кореляції засвідчували добру збіжність експериментальних і теоретичних даних в аналізах відповідних робіт.

Буджак Я.С. - професор, доктор фізико-математичних наук, професор кафедри напівпровідникової електроніки.

- [1] Я.С. Буджак, Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром. Автореферат докторской диссертации фізико - математических наук (Ленинград, 1985).
- [2] Я.С. Буджак, Термодинамика и материаловедение полупроводников. Четвертая всесоюзная конференция (Тезисы докладов). Часть 1 июнь 1989 г. (Москва, 1989). С. 56.
- [3] J.S. Budjak, New approach in the Kinetic Theory of Crystal Properties. Statistical Physics and Phase Transitions. Phys. in Ukraine. Inter. Conference, 22- 27 June, 1993 (Kiev, 1993).
- [4] Я.С. Буджак, Елементи теорії кінетичних властивостей кристалів (Львівська політехніка, Львів, 1996).
- [5] Б.М. Аскеров, Кинетические эффекты в полупроводниках (Наука, Ленинград, 1970).
- [6] Б.М. Аскеров, Электронные явления переноса в полупроводниках (Наука, Главная редакция физико-математической литературы, Москва, 1985).
- [7] J.S. Budjak, International research and practice conference :nanotechnologie and nanomaterials (nano–2016), 24–27 August 2016 (Lviv, Ukraine). P. 576.
- [8] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Електроніка 681, 173 (2010).
- [9] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, Східноєвропейський журнал передових технологій 3/7(45), 4 (2010).
- [10] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, VII міжнародна школа–конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», 28 вересня – 1 жовтня 2010 року. Тези доповідей (Дрогобич, Україна, 2010). С. 91.
- [11] Я.С. Буджак, О.В. Зуб, VII міжнародна школа-конференція «Актуальні проблеми фізики напівпровідників», 28 вересня – 1 жовтня 2010 року. Тези доповідей (Дрогобич, Україна, 2010).

J.S. Budjak

Gibbs Grand Thermodynamic Potential in the Theory of Kinetic Crystal Properties

Lviv Polytechnic National university, S.Bandery st., 12, Lviv, Ukraine, 79013

In this paper, using Gibbs grand thermodynamic potential, kinetic tensors of electrical and thermal conductivity generalized equations known in non-equilibrium thermodynamics have been proven. These tensors determine calculation algorithms of the material tensors of conductor crystals and various galvanomagnetic and thermomagnetic effects coefficients. These algorithms are pragmatic formulas in calculation problems of crystals kinetic properties and in the problems for prediction of semiconductor crystals with preset properties. Their pragmatism is proven by the huge number of scientific papers dedicated to kinetic properties of semiconductor crystals study.

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