

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

## Множина важливих кінетичних властивостей кристалів та їх залежність від механізмів розсіювання носіїв зарядів

<sup>1</sup>Національний університет «Львівська політехніка», в.С.Бандери,12, м. Львів, Україна, 79013, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Краківська політехніка, в. Варшавська, 24, м. Краків, Польща, 31-155, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

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 в'ясування природи властивостей кристала необхідно в'яснити 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.

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

Стаття поступила до редакції 28.10.2018; прийнята до друку 15.12.2018.

### I. Кінетичні властивості кристалів

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

$$\frac{dU_e}{dt} = -\text{div}\vec{q} + \vec{j}\vec{E}, \quad \text{I} \quad \text{— (перший закон нерівноважної термодинаміки);}$$

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \vec{j}\vec{E} - \frac{\vec{q}\nabla_{\vec{r}}T}{T} \right). \quad \text{II} \quad \text{— (другий закон нерівноважної термодинаміки);}$$

У цих рівняннях  $\vec{j}$ ,  $\vec{q}$  – 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:

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

$$\vec{q} = (\gamma_{ik}(\vec{B}))\vec{E} - (h_{ik}(\vec{B}))\nabla_{\vec{r}}T, \quad (2)$$

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  $(\sigma_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(\beta_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(\gamma_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(h_{ik}(\vec{B}))$  – це тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним способом характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища (кристала). Вони володіють такими властивостями симетрії Онзагера:

$$(\sigma_{ik}(\vec{B})) = (\sigma_{ki}(-\vec{B})); (\beta_{ik}(\vec{B})) = (\beta_{ki}(-\vec{B})); (\gamma_{ik}(\vec{B})) = T(\beta_{ki}(-\vec{B})), \quad (3)$$

Рівняння (1) та (2) в ізотропних кристалах шляхом лінійного перетворення, враховуючи властивості симетрії Онзагера (3), можна привести до такого вигляду:

$$\vec{E} = (\rho_{ik}(\vec{B}))\vec{j} + R(\vec{B})[\vec{B} \times \vec{j}] + (\alpha_{ik}(\vec{B}))\nabla_{\vec{r}}T + N(\vec{B})[\vec{B} \times \nabla_{\vec{r}}T], \quad (4)$$

$$\vec{q} = (\pi_{ik}(\vec{B}))\vec{j} + P(\vec{B})[\vec{B} \times \vec{j}] - (\chi_{ik}(\vec{B}))\nabla_{\vec{r}}T + S(\vec{B})[\vec{B} \times \nabla_{\vec{r}}T], \quad (5)$$

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  $(\rho_{ik}), (\alpha_{ik}), (\pi_{ik}), (\chi_{ik})$  – це, відповідно, матеріальні тензори питомого опору, ефекту Зеебека, ефекту Пельтье та питомої теплопровідності кристалу;  $R, N, P, S$  – це відповідно коефіцієнти ефектів Холла, Нернста-Еттінгсгаузена, 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, а другі – на теплову, у відповідності з узагальненим рівнянням електропровідності (1), бо електричний струм складається із омичної частини, пропорційної напруженості електричного поля  $\vec{E}$ , і теплової, пропорційної градієнту температури  $\nabla_{\vec{r}}T$ .

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, 5] всі кінетичні властивості кристала статистичними методами розраховуються за допомогою великого канонічного потенціалу Гіббса:

$$\Omega = -2kT \sum_{\vec{p}} \ln \left\{ 1 + \exp \left( \frac{\mu + \Delta\mu_{\vec{p}} - \varepsilon_{\vec{p}}}{kT} \right) \right\}, \quad (6)$$

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:

$$\rho(\mu^{\bullet}, T) = \frac{1}{en} \frac{I(0,0, \mu^{\bullet}, T)}{U(r, T) I(0,1, \mu^{\bullet}, T)}, \quad (7)$$

$$R(\mu^{\bullet}, T) = \frac{1}{zen} \frac{I(0,0, \mu^{\bullet}, T) I(0,2, \mu^{\bullet}, T)}{I(0,1, \mu^{\bullet}, T)^2}, \quad (8)$$

$$\alpha(\mu^{\bullet}, T) = \left( \frac{k}{ze} \right) \left[ \frac{I(1,1, \mu^{\bullet}, T)}{I(0,1, \mu^{\bullet}, T)} - \mu^{\bullet} \right], \quad (9)$$

$$N(\mu^{\bullet}, T) = \left( \frac{k}{e} \right) U_H(\mu^{\bullet}, T) \left[ \frac{I(1,1, \mu^{\bullet}, T)}{I(0,1, \mu^{\bullet}, T)} - \frac{I(1,2, \mu^{\bullet}, T)}{I(0,2, \mu^{\bullet}, T)} \right], \quad (10)$$

$$\pi(\mu^{\bullet}, T) = T\alpha(\mu^{\bullet}, T), \quad (11)$$

$$P(\mu^{\bullet}, T) = TN(\mu^{\bullet}, T), \quad (12)$$

$$\chi(\mu^{\bullet}, T) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{T}{\rho(\mu^{\bullet}, T)} \left[ \frac{I(2,1, \mu^{\bullet}, T)}{I(0,1, \mu^{\bullet}, T)} - \left( \frac{I(1,1, \mu^{\bullet}, T)}{I(0,1, \mu^{\bullet}, T)} \right)^2 \right], \quad (13)$$

$$U_H(\mu^\bullet, T) = U(r, T) \frac{I(0,2, \mu^\bullet, T)}{I(0,1, \mu^\bullet, T)}; U_D(\mu^\bullet, T) = U(r, T) \frac{I(0,1, \mu^\bullet, T)}{I(0,0, \mu^\bullet, T)}, \quad (14)$$

$$n(\mu^\bullet, T) = Nc(T)I(0,0, \mu^\bullet, T), \quad (15)$$

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

В списку цих формул  $U_H(\mu^\bullet, T)$  та  $U_D(\mu^\bullet, T)$  – це відповідно холлівська та дрейфова рухливості носіїв зарядів кристала;  $I(i, j, \mu^\bullet, T)$  – головний розрахунковий функціонал, а  $U(r, T)$  та  $Nc(T)$  – відповідні коефіцієнти розрахункових функцій

В цих формулах  $I(i, j, \mu^\bullet, T)$  – головний розрахунковий функціонал, який розрахований для довільного ізотропного закону дисперсії носіїв струму:

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

де  $m$  – маса вільного електрона, а  $m^\bullet$  – відносна ефективна маса носія заряду в кристалі.

В цій формулі  $E(\varepsilon)$  – однорідна квантово-механічна функція енергії першого порядку. Для ізотропного параболічного закону дисперсії і для ізотропного закону Кейна вона відповідно дорівнює:

$$U(r, T) = \left[ \frac{1}{T} (U_A \delta(0, r) + U_O \delta(1, r)) + U_I \delta(2, r) \right] (\mu^\bullet)^{(r-5/2)} T^{(r-1/2)}, \quad (18)$$

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  $m \neq n$ .

$$I(i, j, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i u(x)^j E(x)^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx = \int_0^\infty x^i \frac{(E(x))^{(rj-j/2+3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) dx, \quad (19)$$

а коефіцієнт  $Nc(T)$  формулі (15) дорівнює:

$$Nc(T) = \frac{8}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{2\pi m\mu^\bullet kT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (20)$$

$$E(\varepsilon) = \varepsilon, E(\varepsilon) = \varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{E_G}, \quad (16a)$$

де  $E_G$  – ширина забороненої зони енергії носіїв зарядів кристалу.

Для закону дисперсії (16) головний розрахунковий функціонал  $I(i, j, \mu^\bullet, T)$  має таке значення:

$$I(i, j, \mu^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i u(x)^j E(x)^{3/2} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx, \quad (17)$$

В цьому функціоналі функцію  $U(r, T)u(x)$  – 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 в ньому.

Квантово-механічні розрахунки показують [1, 3-5], що для закону дисперсії (16):

$$U(r, T)u(x) = U(r, T) \frac{E(x)^{(r-1/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^2},$$

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

## Висновки

Отже, в підсумку маємо, що для закону дисперсії (16) безрозмірний функціонал  $I(i, j, \mu^\bullet, T)$  має таке значення:

Алгоритмічні формули (7-15) з функціоналом (19) повністю вияснюють 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.

Основна мета таких досліджень – це вияснення природи відповідних властивостей кристалів та прогнозування синтезу кристалів із заданими властивостями.

На практиці, як правило, при таких дослідженнях закон дисперсії носіїв струму кристала (16) вважається відомим. Тому для вияснення природи відповідних властивостей кристала за допомогою алгоритмічних формул (7-15) необхідно знати, вже описану вище, функцію розсіювання, яка залежить від механізмів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки кристала і характеризується показником розсіювання  $r$ .

Для визначеного  $r$  і відомого закону дисперсії (16) функція розсіювання має відоме значення і тоді, як детально описано в роботах [2-5], всі кінетичні коефіцієнти (7-15) можна теоретично розрахувати.

Практично, показник розсіювання  $r$  найчастіше визначають за допомогою регресивного аналізу кривої залежності логарифма холлівської рухливості від логарифма температури кристала за шкалою Кельвіна. Необхідно відмітити, що холлівська

рухливість  $Ur(T)$  дорівнює  $Ur(T) = \frac{R(T)}{\rho(T)}$ .

Рухливість  $Ur(T)$  – це експериментально вимірювана величина. Маючи множину значень

$Ur(T_i) = Ur_i$  в залежності від множини значень температури  $T_i$ , побудуємо графік залежності  $\ln(Ur_i)$  від  $\ln(T_i)$ . Теоретичний аналіз цього графіка показує, що він має такий аналітичний вигляд:

$$\ln(Ur(T_i)) = a + b \cdot \ln(T_i).$$

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  в цьому рівнянні, відповідно, називають коефіцієнтами регресії. Вони корелюють з показником розсіювання  $r$  і за цією кореляцією легко можна визначити величину  $r$ , як описано в роботі [5]. Для визначеного  $r$  всі кінетичні коефіцієнти  $Kt(T)$  можна теоретично розрахувати і зіставити їх з експериментальними  $Ke(T)$ . Збіжність експериментальних даних і теоретичних можна оцінювати за допомогою вписаного в комп'ютерний пакет MathCAD коефіцієнта кореляції Пірсона  $\text{corr}(Ke(T), (Kt(T))) \leq 1$ .

Цей коефіцієнт кореляції при добрій збіжності даних дорівнює одиниці, або, за значеннями, дуже близький до одиниці. При слабкій збіжності теоретичних і експериментальних даних коефіцієнт кореляції досить помітно менший від одиниці.

**Буджак Я.С.** – професор, доктор фізико-математичних наук;  
**Вацлавски Т.** – ад'юнкт, доктор філософії з фізики.

- [1] Ya. S. Budzhak, Physics and Chemistry of Solid State 18(1), 7 (2017) (doi:10.15330/pcss.18.1.7-14).
- [2] Ya. S. Budzhak, V. Tchaban, Energy and kinetic properties of semiconductor crystals (ProstirM, Lviv, 2017).
- [3] B. M. Askerov, Kinetic phenomena in semiconductors (Nauka, St. Petersburg, 1970).
- [4] B. M. Askerov, Electron kinetic phenomena in semiconductors (Nauka, Moscow, 1985).
- [5] Ya. S. Budzhak, Technical News 39(1), 40(2), 36(2014).

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

## A Set of the Important Kinetic Properties of Crystals and Their Dependence on the Charge Carriers' Scattering Mechanisms

<sup>1</sup>State University Lvivska Polytechnica, Lviv-79013, Ukraine, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Cracow University of Technology, Cracow 31-155, Poland, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

In non-equilibrium thermodynamics, there are known the generalized equations of electrical and heat conduction. They describe the response of conducting medium to the action of drift fields in the medium as well as a magnetic field. The phenomenological tensors and coefficients in these equations describe all set of the important kinetic properties of conducting crystals. Therefore, to provide an explanation for the nature of the crystal properties, the nature of a set of the kinetic tensors and coefficients must be explained. In this paper, under general observation conditions, the whole set of these quantities that are important for isotropic crystals, is calculated with the use of statistical physics methods.

**Keywords:** Gibbs potential, entropy, electrical conduction, heat conduction, algorithm, tensor.