

УДК 537.33

Буджак Я.С., Готра О.З., Лопатинський І.Є.

ДУ “Львівська політехніка” кафедра напівпровідникової електроніки

ЕЛЕМЕНТИ ТЕОРІЇ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ

© Буджак Я.С., Готра О.З., Лопатинський І.Є., 2000

У роботі обґрунтовані розрахункові алгоритми важливих термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів з довільними законами дисперсії та довільними механізмами розсіювання носіїв заряду в омичній області провідності і в неквантуючому магнітному полі.

The calculating algorithms of important thermodynamic and kinetic properties of crystals with arbitrary dispersion laws and arbitrary mechanisms of scattering of charge carriers in ohmic conductivity range and in non-quantum magnetic field are considered in this paper.

Вступ

У роботі альтернативно до методу кінетичного рівняння Больцмана обґрунтована нерівноважна статистика електронного газу в кристалах. Це дало можливість за допомогою статистичної суми $Z_{\text{ве}}$ великого канонічного нерівноважного ансамблю частинок розрахувати деякі термодинамічні та кінетичні властивості кристалів, користуючись формалізмом класичної статистичної термодинаміки.

Основні результати

Можна показати, що статистична сума великого канонічного нерівноважного ансамблю частинок, враховуючи спінове виродження, дорівнює [2]

$$Z_{\text{ве}} = \prod_K \left\{ 1 + \exp \left[\frac{\mu + \Delta \varepsilon_k - \varepsilon_k}{kT} \right] \right\}^2 \quad (1)$$

У цій формулі \vec{k} – це хвильовий вектор носія заряду, який відіграє роль квантового числа, ε_k -закон дисперсії носіїв зарядів, а $\Delta \varepsilon_k$ – це деяка зміна енергії однієї частинки під дією збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги, а у відсутності таких збурень $\Delta \varepsilon_k = 0$. Значення $\Delta \varepsilon_k$ розраховане в роботах [1–2].

Такий ансамбль характеризується великим термодинамічним потенціалом Гіббса

$$\Omega_e = -kT \ln Z_{\text{ве}} \quad (2)$$

Загальна кількість частинок N цього ансамблю, його термодинамічні потенціали U_e, F_e, H_e та ентропія S_e електронного газу в кристалах мають такі значення:

$$N = - \left(\frac{d\Omega_e}{d\mu} \right)_T = 2 \sum_k f_k \quad ; \quad (3)$$

$$U_e = \sum_k (\varepsilon_k - \Delta\varepsilon_k) f_k \approx \sum_k \varepsilon_k f_k \quad ; \quad (4)$$

$$F_e = N\mu + \Omega \quad ; \quad (5)$$

$$H_e = U_e + \Omega \quad ; \quad (6)$$

$$S_e = - \left(\frac{d\Omega_e}{dT} \right)_\mu = \frac{U_e - F_e}{T} = \\ = -2k \sum_k \left[f_k \ln f_k + (1 - f_k) \ln(1 - f_k) \right] \quad , \quad (7)$$

де f_k – одночастинкова нерівноважна функція розподілу, на якій ґрунтується нерівноважна статистика газу носіїв зарядів. Вона описується такою формулою

$$f_k = \left\{ \exp \left[\frac{\varepsilon_k - \mu - \Delta\varepsilon_k}{kT} \right] + 1 \right\}^{-1} \quad (8)$$

U_e – внутрішня енергія електронного газу, F_e – вільна енергія, H_e – ентальпія.

Із формули (7) видно, що ентропія нерівноважного газу відповідає відомим термодинамічним відношенням, яким відповідає ентропія рівноважного газу. Це означає, що статистична сума (1) і функція розподілу (8) відповідають законам термодинаміки нерівноважних процесів.

У нерівноважному газі носіїв зарядів відбуваються процеси перенесення електрики і теплоти, які описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки

$$\frac{dU_e}{dt} = -\text{div}q + jE \quad ; \quad (9)$$

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left(jE - \frac{q\nabla_r}{T} \right) \quad , \quad (10)$$

де \vec{q}, \vec{E} — це вектори густини струму та теплового потоку.

Якщо для розрахунку похідної (dS_e/dt) взяти значення ентропії за формулою (7), то вона має таке саме значення, як і в формулі (10), а вектори \vec{q} і \vec{j} дорівнюють

$$j = 2ze \sum_k v_k f_k \quad ; \quad (11)$$

$$q = 2 \sum_k (\varepsilon_k - \mu) v_k f_k \quad , \quad (12)$$

де z – знак носія заряду.

В омічній області провідності кристала відхилення його енергетичного стану від стану термодинамічної рівноваги невелике. Тому в статистичних розрахунках для нерівноважної функції розподілу (8) можна використовувати наближення

$$f_k = f_0 + \Delta\varepsilon_k \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) + \dots \quad , \quad (13)$$

де f_0 — рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака.

Далі у всіх розрахункових формулах використаємо формалізм переходу від підсумовування по вектору k до інтегрування за формулою

$$\sum_k \dots = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \dots dk_1 dk_2 dk_3 = \frac{V}{h^3} \int \dots dp_1 dp_2 dp_3$$

де V – об'єм кристала, $p = \left(\frac{h}{2\pi}\right)k$.

Тоді в омічній області провідності концентрація газу носіїв заряду n , його питомі термодинамічні потенціали, ентропія, питома теплоємність C_{ve} \vec{j} і \vec{q} мають такі значення:

$$n = \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon \quad (14)$$

$$\Omega_e = -n \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \quad (15)$$

$$U_e = n \left(\langle \varepsilon \rangle^{(0)} - \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \right) = n \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \quad (16)$$

$$F_e = n \left(\mu - \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \right) \quad (17)$$

$$H_e = U_e + \Omega_e \quad (18)$$

$$S_e = \frac{U_e - F_e}{T} = n \frac{\left(\langle \varepsilon \rangle^{(0)} - \mu \right)}{T} = kn \langle 1 \rangle^{(1)} \quad (19)$$

$$C_{ve} = \frac{dU_e}{dT} = \frac{d}{dT} \left(n \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{\varepsilon g(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \right) \quad (20)$$

$$\vec{j} = en \left(S_{ij}^{(0)}(B) + A_{ij}^{(0)}(B) \right) E - en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(S_{ij}^{(1)}(B) + A_{ij}^{(1)}(B) \right) \nabla T \quad (21)$$

$$\vec{q} = en \left(\frac{k}{ze} \right) T \left(S_{ij}^{(1)}(B) + A_{ij}^{(1)}(B) \right) E - en \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \left(S_{ij}^{(2)}(B) + A_{ij}^{(2)}(B) \right) \nabla T \quad (22)$$

У цих формулах \vec{E} – вектор напруженості електричного поля; B – вектор магнітної індукції, ∇_T – градієнт температури, всі інші позначення загальноприйняті, а для зручності записів введені ще такі позначення для операцій усереднення:

$$\langle F \rangle^{(b)} = \frac{\int_0^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right)^{(b)} G(\varepsilon) F(\varepsilon) \left(-\frac{df_0}{df} \right) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left(-\frac{df_0}{df} \right) d\varepsilon} \quad (23)$$

$$G(\varepsilon) = \int_0^{\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon ; \quad g(\varepsilon) = \frac{2}{h^3} \oint \frac{dS}{|\nabla_p \varepsilon_p|} \quad (23a)$$

В узагальнених рівняннях електропровідності (21) та теплопровідності (22) значення $(S_{ij}^{(b)}(B))$ та $(A_{ij}^{(b)}(B))$ – це відповідно симетричні та антисиметричні тензори другого рангу, компоненти яких описуються такими формулами:

$$S_{ij}^{(b)}(B) = \left\langle \left\langle U_{ij}^{(s)}(B) \right\rangle_s \right\rangle^{(b)} ; \quad A_{ij}^{(b)}(B) = \left\langle \left\langle U_{ij}^{(a)}(B) \right\rangle_s \right\rangle^{(b)} \quad (24)$$

Тут $\langle U_{ij}^{(s,a)}(B) \rangle_s$ – це усереднений по поверхні постійної енергії, при наявності магнітного поля, мікроскопічний тензор $U_{ij}^{(s,a)}(B)$, який має розмірність рухливості і через посередництво якого механізми розсіювання впливають на кінетичні властивості кристалів

$$\left\langle U_{ij}^{(s,a)}(B) \right\rangle_s = \oint \frac{U_{ij}^{(s,a)}(B) dS}{|\nabla_p \varepsilon_p|} \quad (25)$$

Цей тензор має різні значення для однодолинних та багатодолинних кристалів.

Тензори $\langle U_{ik}^{(s)}(B) \rangle_s$ та $\langle U_{ik}^{(a)}(B) \rangle_s$ в однодолинному напівпровіднику мають такі значення:

$$\left\langle U_{ik}^{(s)}(B) \right\rangle_s = \left\langle \frac{U_i \delta_i k + U_1 U_2 U_3 B_i B_k}{\delta(B)} \right\rangle_s \quad (26)$$

$$\left\langle U_{ik}^{(a)}(B) \right\rangle_s = \left\langle \frac{z U_i U_k \delta_i k_l B_l}{\delta(B)} \right\rangle_s \quad (27)$$

$$\delta(B) = 1 + B_1^2 U_2 U_3 + B_2^2 U_1 U_3 + B_3^2 U_1 U_2 \quad (27a)$$

У багатодолинній моделі кристала, енергетичні долини якого розташовані так, як в n-Ge, або n-Si, а лабораторна система координат збігається з головними осями однієї із долин, тензори (42), (43) описуються такими формулами:

$$\left\langle U_{ik}^{(s)}(B) \right\rangle_s = \frac{\gamma}{3} \left\langle \frac{U_1 + U_2 + U_3}{\delta(B)} \right\rangle_s \delta_i k + \gamma \left\langle \frac{U_1 U_2 U_3}{\delta(B)} \right\rangle_s B_i B_k ; \quad (28)$$

$$\left\langle U_{ik}^{(a)}(B) \right\rangle_s = Z \frac{\gamma}{3} \left\langle \frac{U_1 U_2 + U_1 U_3 + U_2 U_3}{\delta(B)} \right\rangle_s \delta_i k_l B_l , \quad (29)$$

де g — кількість енергетичних долин в зоні Бриллюена; d_{ik} — символ Кронекера, а d_{ikl} — одиничний антисиметричний тензор Леві-Чівіта.

Формули (31)–(37) описують термодинамічні властивості фермі-газу в кристалах. При цьому можна показати, що його теплоємність C_{ve} , для всіх простих речовин у кристалічному стані, багато менша від теплоємності кристалічної ґратки C_{vk} , за винятком низької температури, яка становить декілька десятих або одиниць градусів Кельвіна. Тому для теплоємності кристалів має місце закон Дюлонга і Пті.

Тензори $(S_{ij}^{(b)}(B))$ та $(A_{ij}^{(b)}(B))$ разом з оберненим тензором, який розраховується за правилами тензорної алгебри,

$$\left[\left(S_{ij}^{(0)}(B) + A_{ij}^{(0)}(B) \right)^{-1} = \left(s_{ij}(B) + a_{ij}(B) \right) \quad (30)$$

описують всі кінетичні властивості кристалів за допомогою т. зв. формул зв'язку [7–9]

$$\left(\rho_{ik}(B) \right) = \frac{1}{en} \left(s_{ik}(B) \right) \quad (31)$$

$$\left(R_{ik}(B) \right) = \left(R_{ik} \delta_{lk} B_l \right) = \frac{1}{en} \left(a_{ik}(B) \right) \quad (32)$$

$$\left(\alpha_{ik}(B) \right) = \frac{k}{ze} \left(s_{il} S_{lk}^{(1)}(B) + a_{il} A_{lk}^{(1)}(B) \right) \quad (33)$$

$$\left(N_{ik}(B) \right) = \left(N_{ik} \delta_{ikl} B_l \right) = \frac{k}{ze} \left(s_{il}(B) A_{lk}^{(1)}(B) + a_{il}(B) S_{lk}^{(1)}(B) \right) \quad (34)$$

$$\begin{aligned} \left(\chi_{ik}(B) \right) = en \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \left(S_{ik}^{(2)}(B) - S_{i1}^{(1)}(B) s_{1m}(B) S_{mk}^{(1)}(B) - \right. \\ \left. - S_{i1}^{(1)}(B) a_{lm}(B) A_{mk}^{(1)}(B) - A_{il}^{(1)}(B) s_{lm}(B) A_{mk}^{(1)}(B) - \right. \\ \left. - A_{il}^{(1)}(B) a_{lm}(B) S_{ml}^{(1)}(B) \right) \quad (35) \end{aligned}$$

У цих формулах, які мають місце в омичній області провідності та в неквантуючому магнітному полі з індукцією \vec{B} , $(\rho_{ik}(\vec{B}))$ — тензор питомого опору; $(R_{ik}(B))$ — тензор ефекту Холла; $(\alpha_{ik}(\vec{B}))$ — тензор ефекту Зеебека; $(N_{ik}(\vec{B}))$ — тензор поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена, $(\chi_{ik}(B))$ — тензор теплопровідності носіїв зарядів, а $R_{ik}(\vec{B})$ та $N_{ik}(\vec{B})$ — це коефіцієнти ефекту Холла та поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена.

Отже, показано, що природа різних властивостей кристала залежить від статистичної суми Z_{ve} (1), від густини енергетичних рівнів $g(\varepsilon)$, та від тензорів розсіювання (25)–(28) $\langle U_{ij}^{(s,a)}(B) \rangle_s$, які є функціями таких компонент:

$$U_i = \frac{e \tau_i}{P_i} \frac{d\varepsilon}{dP_i} \quad (36)$$

У цій формулі τ_i – це компоненти діагонального тензора, який має розмірність часу, а його компоненти розраховуються за формулою

$$\frac{1}{\tau} = \int \frac{P_i - P_i'}{P_i}, \quad (37)$$

де $W(P, P')$ — квантово-механічна імовірність розсіювання. Тому розрахунок цих величин — це квантово-механічні проблеми фізики твердого тіла.

Висновок

На закінчення відмітимо, що основними елементами наведеної теорії є статистична сума кристалічної ґратки, закон дисперсії та тензори розсіювання, через посередництво яких механізми розсіювання впливають на кінетичні властивості кристалів. Ця теорія побудована на методі, альтернативному до методу кінетичного рівняння Больцмана, на якому побудована традиційна теорія кінетичних властивостей кристалів.

[1] Буджак Я.С. Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л., 1985.

[2] Budjak J.S. New approach in the Kinetic Theory Of Crystal Properties. Statistical Physics and Phase Transitions // Phys. in Ukraine. Inter. Conference. Kiev, 22-27 June 1993.

УДК 621.315

Венгрин Б.Я., Костробій П.П., Петров П.П.

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра вищої математики

ПРОЦЕСИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЯВИЩ У КВАЗІДВОВИМІРНИХ ЕЛЕКТРОННИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ КВАНТОВИХ ЯМ

© Венгрин Б.Я., Костробій П.П., Петров П.П., 2000

Наведено результати розрахунків залежності питомої електропровідності і теплопровідності від концентрації розсіювальних центрів у напівпровідниковій квантовій ямі. Показано, що електропровідність і теплопровідність системи квазідвовимірних електронів монотонно зменшуються зі зростанням концентрації розсіювальних центрів.

The results of calculations of dependences specific electroconductivity and thermoconductivity on concentration of scattering centers in quantum well are presented. It was shown, that the electroconductivity and the thermoconductivity of system of quasi two-dimensional electrons decrease monotonously with the increase of concentration of scattering centers.