

УДК 537.33

Я.С. Буджак, І.С. Собчук

Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки

**ЕЛЕМЕНТИ НЕТРАДИЦІЙНОЇ КІНЕТИЧНОЇ ТЕОРІЇ
ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
МАТЕРІАЛІВ**

© Буджак Я.С., Собчук І.С., 2002

Ja.S. Budzak, I.S. Sobchuk

**THE ESSENDIAL OF ALTERNATIVE KINETIC THEORY
OF THERMODYNAMICAL AND KINETICAL
MATERIAL PROPERTIES**

© Budzak Ja.S., Sobchuk I.S., 2002

Альтернативно до методу кінетичного рівняння Больцмана обґрунтовуються розрахункові алгоритми важливих термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів з довільними законами дисперсії та довільними механізмами розсіювання носіїв заряду в омичній області провідності і в неквантованому магнітному полі.

To the method of the kinetic Boltzman equation alternativly 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-quantumed magnetic field are considered.

Кінетичні ефекти, які виникають у провідних кристалах і плівках внаслідок явищ переносу теплоти і електрики, відіграють важливу роль у сучасній електроніці твердого тіла. Дослідження цих ефектів дає змогу визначати багато матеріальних властивостей кристалів та інших провідних середовищ, які зумовлюють прикладне значення таких речовин у сучасному виробництві.

У термодинаміці незворотних процесів можна показати, що явища переносу електрики і теплоти у провідних тілах можуть виникати під дією зовнішнього електричного поля \vec{E} , градієнта хімічного потенціалу $\nabla_{\vec{r}}\mu$ і градієнта температури $\nabla_{\vec{r}}T$. За таких умов спостереження ентропія S досліджуваної системи зростає, а виробництво ентропії [1] дорівнює

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

де \vec{j} , \vec{q} – вектори площини електричного струму і потоку теплоти, які описуються загальними рівняннями електро- і теплопровідності:

$$\vec{j} = (\sigma_{ik}(\vec{B})) \vec{E} - (\beta_{ik}(\vec{B})) \nabla_{\vec{r}} T; \quad (2)$$

$$\vec{q} = (\gamma_{ik}(\vec{B})) \vec{E} - (h_{ik}(\vec{B})) \nabla_{\vec{r}} T. \quad (3)$$

У цих рівняннях $(\sigma_{ik}(\vec{B}))$, $(\beta_{ik}(\vec{B}))$, $(\gamma_{ik}(\vec{B}))$, $(h_{ik}(\vec{B}))$ – тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним чином характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища і мають властивості симетрії Онзагера; \vec{B} – вектор індукції магнітного поля, яке діє в провідному середовищі; $\vec{E}^* = \vec{E} - \frac{1}{ze} \nabla_r \mu$ – ефективне електричне поле; ze – питомий заряд частинок, які беруть участь у явищах переносу; $z = \pm 1$ – знак заряду частинок.

Рівняння (2) і (3) – загальновідомі рівняння термодинаміки незворотних процесів, які описують відгук провідного середовища на дію електричного і магнітного полів, градієнтів температури і хімічного потенціалу. Тензори кінетичних коефіцієнтів входять у ці рівняння як феноменологічні константи і зв'язані з тензорами властивостей речовини співвідношеннями

$$(\rho_{ik}(\vec{B}) + R_{ik} \delta_{ikl} B_l) = (\sigma_{ik})^{-1}; \quad (4)$$

$$(\alpha_{ik}(\vec{B}) + N_{ik} \delta_{ikl} B_l) = (\sigma_{ik}(\vec{B}))^{-1} (\beta_{ik}(\vec{B})); \quad (5)$$

$$(\pi_{ik}(\vec{B}) + P_{ik} \delta_{ikl} B_l) = (\gamma_{ik}(\vec{B})) (\sigma_{ik}(\vec{B}))^{-1}; \quad (6)$$

$$(\chi_{ik}(\vec{B}) + C_{ik} \delta_{ikl} B_l) = (h_{ik}(\vec{B})) - (\gamma_{ik}(\vec{B})) (\sigma_{ik}(\vec{B}))^{-1} (\beta_{ik}(\vec{B})), \quad (7)$$

де $(\rho_{ik}(\vec{B}))$, $(\alpha_{ik}(\vec{B}))$, $(\pi_{ik}(\vec{B}))$, $(\chi_{ik}(\vec{B}))$ – відповідно, тензори питомого опору, ефекта Зеєбека, ефекта Пельтьє і питомої теплопровідності, а R_{ik} , N_{ik} , P_{ik} , C_{ik} – відповідно, коефіцієнти до ефекта Холла, поперечного термомагнітного ефекта Нернста – Етингсгаузена і Рігі – Ледюка; δ_{ikl} – одиничний антисиметричний тензор Леві – Чівіта (тут і далі підсумовуємо за індексами, що повторюються).

Кінетичні коефіцієнти, крім визначення багатьох матеріальних властивостей середовища, відіграють важливу роль під час безперервного виділення енергії при стаціонарному протіканні електричного струму і потоку теплоти, а також визначають вихрові термоелектричні струми і тензоефект у кристалах. Усі ці ефекти широко застосовуються в сучасній техніці.

Формули (1.4)–(1.7) дають змогу зіставляти експериментальні вимірювання з висновками термодинаміки незворотних процесів, показують зв'язок між різними кінетичними коефіцієнтами, які входять в узагальнені рівняння електро- і теплопровідності та тензорами кінетичних властивостей середовища.

В результаті для пояснення властивостей кристалів необхідно вяснити природу кінетичних коефіцієнтів, тобто звернутись до будови речовини. Звідси випливає, що для вяснення природи властивостей речовини необхідно використовувати теорії, які адекватно описують багаточастинкові явища: квантову механіку багатьох частинок, механіко-статистичну, кінетичну теорії та ін.

На відміну від класичної, квантова механіка є принципово імовірною. Розподіл імовірностей деякої величини f в ансамблі, який виникає при вимірюванні цієї величини, визначається квадратом модуля хвильової функції $\Psi_{(f)}$ у f -представленні, яка є розв'язком рівняння Шредингера:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (8)$$

де \hat{H} – гамільтоніан досліджуваної системи.

У квантовій механіці для визначення середнього значення величини F їй зіставляється оператор \hat{F} , і тоді середнє значення цієї величини визначається таким алгоритмом розрахунку

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \int \Psi^* \hat{F} \Psi df. \quad (9)$$

Формули (8) і (9) можуть найточніше описати багаточастинкові явища у кристалах та інших речовинах. Але це дуже складні алгоритми розрахунків. Тому для звичайних лабораторних умов спостереження вони застосовуються нечасто, за винятком екстремальних умов, коли класичні методи розрахунку дають наперед неправильний результат.

Механіко-статистична теорія будується за допомогою багаточастинкової функції розподілу $f^{(N)}$, яка у фазовому просторі усіх частинок системи визначається за допомогою рівняння Ліувіля [2]:

$$\frac{df^{(N)}}{dt} + \sum_i^N (\nabla_{\vec{r}_i} f^{(N)} \nabla_{\vec{p}_i} H - \nabla_{\vec{p}_i} f^{(N)} \nabla_{\vec{r}_i} H) = 0, \quad (10)$$

де $H(t, \Gamma) = H(t, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N; \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N)$ – гамільтоніан системи; \vec{r}_i , \vec{p}_i – відповідно, координати і спряжені до них імпульси i -ї частинки.

Функція $f^{(N)}$, яка відповідає рівнянню Ліувіля, задовольняє Н-теорему Больцмана, тобто другий закон термодинаміки, а також умові нормування:

$$\int f^{(N)}(\Gamma) \frac{d\Gamma}{h^{3N}} = 1. \quad (11)$$

Якщо функція розподілу $f^{(N)}$ відома, то середнє значення будь-якої фізичної величини $F(\Gamma)$ розраховується за допомогою співвідношення

$$\bar{F} = \langle F \rangle = \int F(\Gamma) f^{(N)}(\Gamma) \frac{d\Gamma}{h^{3N}}, \quad (12)$$

а загальні рівняння електро- і теплопровідності у механіко-статистичній теорії мають вигляд

$$\vec{j} = \int \vec{j}^\Sigma(\Gamma) f^{(N)}(\Gamma) \frac{d\Gamma}{h^{3N}}; \quad (13)$$

$$\vec{q} = \int \vec{q}^\Sigma(\Gamma) f^{(N)}(\Gamma) \frac{d\Gamma}{h^{3N}}, \quad (14)$$

де

$$\vec{j}^\Sigma = \sum_i^N \vec{j}_i = \sum_i^N e z \vec{v}_i; \quad (15)$$

$$\vec{q}^\Sigma = \sum_i^N \vec{q}_i = \sum_i^N (E_i - \mu) \vec{v}_i. \quad (16)$$

Для практичних розрахунків за формулами (12)–(14) у роботах [3, 4] знайдено загальний розв'язок рівняння Ліувіля (10), тобто визначена багаточастинкова нерівноважна функція розподілу для загальних умов спостереження. Такі умови передбачають, що природний рух системи частинок, з енергетичним спектром $E_i(\vec{p})$, збурюється зовнішнім магнітним полем з індукцією \vec{B} , електричним полем \vec{E} і незначними градієнтами хімічного потенціалу $\nabla_{\vec{r}} \mu$ і температури $\nabla_{\vec{r}} T$. За таких умов виникає дрейф частинок, а одночастин-

кова сила дрейфу дорівнює

$$\vec{F}_{\vec{p}} = ze\vec{E} - \nabla_{\vec{r}}\mu - \frac{E_{\vec{p}} - \mu}{T} \nabla_{\vec{r}}T. \quad (15)$$

При цьому вважаємо, що зовнішні збурення не змінюють структуру енергетичного одночастинкового спектра.

Знайдена за допомогою формул (12) – (14) функція розподілу дає в загальному вигляді принципний розв'язок задачі про реакції класичної статистичної системи на термічні і механічні збурення. При незначних збуреннях така функція приводить до відомих формул Кубо для лінійної реакції системи на зовнішні збурення і тензорів кінетичних коефіцієнтів. У формулах Кубо тензори кінетичних коефіцієнтів розраховуються за допомогою так званих кореляційних функцій. В цілому це доволі складні алгоритми розрахунку, і їх практичне застосування є досить обмеженим, оскільки прямий розрахунок і зіставлення його з експериментальними даними доволі складний.

Для узагальнених умов спостереження найзручнішою для практичної реалізації є кінетична теорія незворотних процесів, яка була розвинута на основі кінетичного рівняння Больцмана, тобто теорія, яка базується на одночастинковій функції розподілу. Такий підхід доволі перспективний як для суто класичних задач, так і в задачах, які вимагають на певному етапі розв'язання використання методів квантової механіки.

У кінетичній теорії основні рівняння для розрахунку концентрації, густини струму і потоку теплоти мають такий вигляд:

$$\bar{n} = \frac{2}{h^3} \int f_{\vec{p}} d\tau_{\vec{p}}, \quad (16)$$

$$\bar{j} = \frac{2ze}{h^3} \int \vec{v}_{\vec{p}} f_{\vec{p}} d\tau_{\vec{p}}, \quad (17)$$

$$\bar{q} = \frac{2}{h^3} \int (E_{\vec{p}} - \mu) \vec{v}_{\vec{p}} f_{\vec{p}} d\tau_{\vec{p}}. \quad (18)$$

У цих формулах введені такі позначення: $\vec{v}_{\vec{p}}$ – швидкість носія струму, \vec{p} – квазіімпульс, $f_{\vec{p}}$ – одночастинкова функція розподілу, h – постійна Планка, μ – хімічний потенціал носіїв зарядів, $z = \pm 1$ – знак зарядів.

Очевидно, що структура формул (16)–(18) набагато простіша від структури аналогічних формул механіко-статистичної теорії. Але для того, щоб скористатись перевагами кінетичної теорії, необхідно визначити одночастинкову нерівноважну функцію розподілу, тобто розв'язати кінетичне рівняння Больцмана:

$$\frac{\partial f_{\vec{p}}}{\partial t} + \vec{v}_{\vec{p}} \nabla_{\vec{r}} f_{\vec{p}} + \vec{F}_{\vec{p}} \nabla_{\vec{p}} f_{\vec{p}} = \int \{W(\vec{p}, \vec{p}', \Delta E) f(\vec{p}') [1 - f(\vec{p})] - W(\vec{p}, \vec{p}', \Delta E) f(\vec{p}) [1 - f(\vec{p}')] \} d\tau_{\vec{p}'}, \quad (19)$$

де $\vec{F}_{\vec{p}}$ – сумарна сила, яка діє на частинку в збуреному ансамблі; $W(\vec{p}, \vec{p}', \Delta E)$ – імовірність того, що носій заряду за одиницю часу розсіюється з стану \vec{p} у стан \vec{p}' і змінює свою енергію на ΔE ; усі інші позначення загальновідомі.

Отже, кінетичне рівняння Больцмана (19) – це інтегродеференціальне рівняння, нелінійне в інтегральній частині. Сучасні методи аналізу не дають можливості знайти загальний розв'язок цього рівняння, яке найкраще описує ансамбль частинок в різних умовах спостереження. Тому в сучасній кінетичній теорії використовуються тільки наближені

розв'язки цього рівняння, що, як правило, застосовуються тільки для напівпровідників з параболічними або, рідше, з кейнівськими зонами енергії.

Однак при використанні сучасної кінетичної теорії для аналізу експериментальних даних виникають труднощі, якщо розсіювання носіїв струму у кристалах анізотропне або непружне.

Анізотропія розсіювання може бути викликана анізотропією енергетичного, фононного спектрів і розсіюваного потенціалу. Проблеми розрахунків зв'язані з анізотропією пружного розсіювання у багатодолинних напівпровідниках, які мають параболічні енергетичні зони, вдалось розв'язати співробітникам школи А.Г. Самойловича. Основи цієї теорії викладені у [5].

Проблеми розрахунків, зв'язані з непружністю розсіювання у параболічних або кейнівських напівпровідниках, залишаються актуальними. У кінетичній теорії вважається, що при непружному розсіюванні носіїв заряду не існує часу релаксації. Таке хибне уявлення приводить до складних проблем у кінетичній теорії явищ переносу, оскільки в такому випадку неможливо знайти розв'язок рівняння Больцмана в наближенні часу релаксації, яке використовується для практичних розрахунків.

Проте в роботах [3, 6] було показано, що при будь-якому непружному розсіюванні існує деякий діагональний тензор розсіювання, який має розмірність часу, що при пружному розсіюванні переходить у класичний тензор часу релаксації, тобто класичний час релаксації існує завжди.

Потрібно відзначити, що в багатьох напівпровідниках, особливо у вузькощілинних та шаруватих, а також в інших провідних речовинах можуть утворитись не тільки параболічні або кейнівські закони дисперсії. Для таких матеріалів не можна використати класичну кінетичну теорію, яка застосовується, в основному, до напівпровідників з параболічними або кейнівськими зонами енергії. Тому у кінетичній теорії виникло завдання поширити її результати на напівпровідники, у яких носії заряду, які мають довільний закон дисперсії, розсіюються на довільних дефектах кристалічної ґратки. Тоді розсіювання може бути анізотропним і непружним.

Для розв'язання цієї задачі необхідно визначити будь-яким методом одночастинкову нерівноважну функцію розподілу, яка добре описує нерівноважний ансамбль частинок при загальних умовах спостереження. Але сучасні методи аналізу не дають можливості розв'язати цю задачу за допомогою кінетичного рівняння Больцмана. Тому для визначення нерівноважного розподілу був використаний комбінований підхід [3, 4]. При цьому властивості симетрії розподілу, на якому базується кінетична теорія, визначаються за допомогою механіко-статистичної теорії і повністю доводяться кінетичним рівнянням Больцмана.

Такий підхід виявився вдалим завдяки тому, що вдалося знайти з рівняння Ліувіля (10) багаточастинкову функцію розподілу f^N для довільних умов спостереження [3,4]. Така функція відповідає умові нормування

$$\frac{\int f^N(\Gamma) d\Gamma}{h^{3N}} = 1, \quad (20)$$

за допомогою якої визначається відомий термодинамічний потенціал для одиниці об'єму кристала у нерівноважному стані:

$$\Omega = -\frac{2kT}{h^3} \int \ln \left[\exp \left(-\frac{E_{\vec{p}} - \Delta E_{\vec{p}} - \mu}{kT} \right) + 1 \right] d\tau_{\vec{p}}, \quad (21)$$

де $E_{\bar{p}}$ – одночастинковий закон дисперсії; $\Delta E_{\bar{p}}$ – одночастинкова зміна енергії наслідок дрейфу частинки під дією сили (15).

Далі, використовуючи формалізм статистичної термодинаміки, можна визначити відповідно концентрацію носіїв заряду в досліджуваній речовині, питому ентропію і виробництво ентропії:

$$n = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \right)_T = \frac{2}{h^3} \int f_{\bar{p}} d\tau_{\bar{p}}; \quad (22)$$

$$S = - \left(\frac{\partial \Omega}{\partial T} \right)_\mu = S_0 + \frac{1}{T} [(u - u_0) - \mu(n - n_0)]; \quad (23)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left(\vec{j} \vec{E}^* - \vec{q} \nabla_{\vec{r}} T \right). \quad (24)$$

У цих формулах використані такі позначення:

$$f_{\bar{p}} = \left[\exp \left(- \frac{E_{\bar{p}} - \Delta E_{\bar{p}} - \mu}{kT} \right) + 1 \right]; \quad (25)$$

$$\vec{j} = \frac{2ze}{h^3} \int \vec{v}_{\bar{p}} f_{\bar{p}} d\tau_{\bar{p}}; \quad (26)$$

$$\vec{q} = \frac{2}{h^3} \int (E_{\bar{p}} - \mu) \vec{v}_{\bar{p}} f_{\bar{p}} d\tau_{\bar{p}}. \quad (27)$$

Тут S_0 – ентропія рівноважного стану;

$$S_0 = \frac{2}{T} \int_0^E (E_{\bar{p}} - \mu) \int_0^E g(E') dE' \left(- \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE; \quad g(E) - \text{густина станів};$$

$$u - u_0 = \frac{2}{h^3} \int E_{\bar{p}} (f_{\bar{p}} - f_{0\bar{p}}) d\tau_{\bar{p}}; \quad (28)$$

$u - u_0$ – зміна густини внутрішньої енергії як наслідок відхилення системи від рівноважного стану;

$$n - n_0 = \frac{2}{h^3} \int (f_{\bar{p}} - f_{0\bar{p}}) d\tau_{\bar{p}}; \quad (29)$$

$n - n_0$ – зміна концентрації частинок у системі під дією зовнішніх збурень; $f_{0\bar{p}}$ – функція Фермі – Дірака.

Аналіз рівнянь (22)–(29) показує, що функція, яка визначається формулою (25), відіграє роль одночастинкової нерівноважної функції розподілу. Вона приводить до рівняння (24), яке збігається з головним рівнянням термодинаміки незворотних процесів (1). Це і є другий закон термодинаміки, а рівняння (22), (23), (26)–(29) збігаються з визначальними рівняннями кінетичної теорії, яка базується на кінетичному рівнянні Больцмана.

Нерівноважна функція розподілу (25) в загальному вигляді приводить до рівнянь, які описують нестационарні процеси розповсюдження теплоти і дифузії. Ці процеси описуються, відповідно, феноменологічними рівняннями Фур'є і Фіка, які легко отримати з формул (22)–(29) і другого закону термодинаміки, записаного у такому вигляді

$$\rho \left(\frac{dS}{dt} \right) + \text{div} \left(\frac{\vec{q}}{T} \right) = \frac{dS}{dt}, \quad (30)$$

де ρ – густина речовини.

Враховуючи рівняння (24), другий закон термодинаміки зведемо до:

$$\rho T \left(\frac{dS}{dt} \right) + \operatorname{div} \bar{q} = \bar{j} \bar{E}^* . \quad (31)$$

Але з (23) отримаємо:

$$T \left(\frac{dS}{dt} \right) = \frac{\partial u}{\partial t} - \mu \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right), \quad (32)$$

що відповідає співвідношенню Гіббса для систем з фіксованим об'ємом.

Враховуючи (32), рівняння (31) можна записати так

$$\rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} - \mu \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) \right] + \operatorname{div} \bar{q} = \bar{j} \bar{E}^* . \quad (33)$$

Для випадку простої теплопровідності густина електричного струму і градієнт електрохімічного потенціалу прямують до нуля, а концентрація частинок має стаціонарне значення. Для таких умов спостереження рівняння (33) набирає вигляду

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) + \operatorname{div} \bar{q} = 0 . \quad (34)$$

Врахуємо, що в цьому випадку

$$\bar{q} = -(\chi_{ik}) \nabla_{\bar{r}} T ; \quad \left(\frac{\partial u}{\partial t} \right) = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right),$$

де c_v – питома теплоємність речовини для постійного об'єму, отримаємо загальновідоме рівняння теплопровідності (рівняння Фур'є):

$$\rho c_v \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \operatorname{div} [(\chi_{ik}) \nabla_{\bar{r}} T] . \quad (34)$$

В ізотропних кристалах тензор питомої теплопровідності перетворюється на скаляр: $(\chi_{ik}) = \chi (\delta_{ik})$. Тому рівняння теплопровідності (34)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{\rho c_v} \nabla^2 T = a \nabla^2 T , \quad (35)$$

де $a = \frac{\chi}{\rho c_v}$ – температурна провідність речовини.

Якщо температура і тиск у системі однорідні, а градієнт хімічного потенціалу не прямує до нуля, то у такій системі відбувається дифузія, яка приводить до локального розсіювання енергії. Цей процес описується рівнянням (33), яке для випадку простої дифузії є таким

$$\rho \frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{ze} \operatorname{div} \bar{j} = -\operatorname{div} \bar{J} , \quad (36)$$

де \bar{J} – густина потоку частинок.

При виведенні рівняння (36) враховано, що відповідно з рівняннями (26) і (27)

$$\bar{q} = \frac{2}{h^3} \int (E_{\bar{p}} - \mu) \bar{v}_{\bar{p}} f_{\bar{p}} d\tau_{\bar{p}} = \frac{2}{h^3} \int E_{\bar{p}} \bar{v}_{\bar{p}} f_{\bar{p}} d\tau_{\bar{p}} - \frac{\mu}{ze} \frac{2ze}{h^3} \int v_{\bar{p}} f_{\bar{p}} d\tau_{\bar{p}} = \bar{u} - \frac{1}{ze} \mu \bar{j} ,$$

де \bar{u} – густина потоку енергії.

Рівняння (36) – це закон збереження речовини, записаний у математичній формі, який стверджує, що будь-яка зміна концентрації у будь-якому об'ємі є результатом різниці у величині потоків речовини, які течуть у цей об'єм і витікають з нього.

Скористаємося першим феноменологічним законом Фіка, який говорить, що потік частинок дифузії в даному напрямку пропорційний градієнту концентрації:

$$\vec{J} = -(D_{ik}) \nabla_{\vec{r}} n, \quad (37)$$

де (D_{ik}) – тензор коефіцієнта дифузії.

Підставимо (37) в (36) і отримаємо другий загальний закон Фіка, тобто рівняння дифузії:

$$\rho \left(\frac{\partial n}{\partial t} \right) = \text{div}[(D_{ik}) \nabla_{\vec{r}} n]. \quad (38)$$

Для ізотропної речовини канонічний вигляд цього рівняння такий

$$\rho \frac{\partial n}{\partial t} = D \nabla^2 n. \quad (39)$$

Розглянемо тепер випадок, коли потік дифузії створюється зарядженими частинками з питомим зарядом ze ($z = \pm 1$). Тоді потік частинок створює електричний струм з густиною

$$\vec{j}_{\text{диф}} = -ze(D_{ik}) \nabla_{\vec{r}} n. \quad (40)$$

Градієнт заряджених частинок створює в системі дифузне електричне поле,

$$\vec{E} = -\frac{1}{ze} \nabla_{\vec{r}} \mu, \quad (41)$$

під дією якого в системі виникає струм дрейфу

$$\vec{j} = -(\sigma_{ik}) \frac{\nabla_{\vec{r}} \mu}{ze}. \quad (42)$$

У стаціонарному випадку струми (40) і (42) дорівнюють один одному. Це означає, що

$$(ze)^2 (D_{ik}) \nabla_{\vec{r}} n = (\sigma_{ik}) \nabla_{\vec{r}} \mu. \quad (43)$$

Але відповідно до визначних рівнянь кінетичної теорії

$$\nabla_{\vec{r}} n = \frac{dn}{d\mu} \nabla_{\vec{r}} \mu. \quad (44)$$

Підставивши значення градієнта концентрації в рівняння (43), отримаємо зв'язок між тензорами електропровідності і дифузії:

$$(ze)^2 \frac{dn}{d\mu} = (D_{ik})^{-1} (\sigma_{ik}) = (\sigma_{ik}) (D_{ik})^{-1}.$$

Відомо, що тензор електропровідності

$$(\sigma_{ik}) = en(u_{ik}),$$

де (u_{ik}) – тензор рухливості.

Враховуючи цей зв'язок, отримаємо

$$(D_{ik})^{-1} (u_{ik}) = \frac{e^2}{kT} \frac{d}{d\mu^*} (\ell n n) \quad \left(\mu^* = \frac{\mu}{kT} \right). \quad (45)$$

Це загальна формула зв'язку між тензором коефіцієнтів дифузії і тензором рухливості. Для ізотропних кристалів з невиродженими носіями заряду формула зв'язку перетворюється у відоме співвідношення Ейнштейна.

Отже, записана одночастинкова нерівноважна функція розподілу задовольняє другий закон термодинаміки і приводить до всіх основних рівнянь й співвідношень кінетичної

теорії. Це означає, що основні властивості симетрії даного розподілу визначені точно, оскільки вони є наслідком загальної механіко-статистичної теорії.

Для подальших досліджень і практичних розрахунків за допомогою нерівноважної функції розподілу (25) необхідно визначити енергетичний параметр $\Delta E_{\vec{p}}$, від якого залежить ця функція.

Дослідження показують, що $\Delta E_{\vec{p}}$ чисельно дорівнює одночастинковій зміні енергії, яка виникає під дією зовнішніх дрейфових сил (16). Але якщо одночастинковий закон дисперсії дорівнює $E(\vec{p})$, то зміна енергії проходить через квазіімпульс \vec{p} , тому можна говорити, що

$$\Delta E_{\vec{p}} \approx \nabla_{\vec{p}} E_{\vec{p}} \Delta \vec{p}.$$

Але $\nabla_{\vec{p}} E_{\vec{p}}$ – це швидкість частинки

$$\vec{v} = \nabla_{\vec{p}} E_{\vec{p}} = \vec{p} \left(\delta_{ik} \frac{1}{p_i} \frac{\partial E_{\vec{p}}}{\partial p_i} \right) = \vec{p} \left(\delta_{ik} \frac{1}{m_i} \right),$$

відповідно,

$$\Delta E_{\vec{p}} \approx \vec{p} \left(\delta_{ik} \frac{1}{m_i} \right) \Delta \vec{p} = \vec{p} \vec{v}_D,$$

де \vec{v}_D – швидкість дрейфу частинки;

$$\vec{v}_D = \left(\delta_{ik} \frac{1}{m_i} \right) \Delta \vec{p}.$$

Отже, для визначення $\Delta E_{\vec{p}}$ необхідно знайти швидкість дрейфу, яку частинка набуває під дією сили дрейфу (16). Цю швидкість можна визначити з одноелектронних рівнянь руху Гамільтона. Можна показати, що дані рівняння в наближенні ефективної маси приводять до рівнянь руху Ньютона:

$$\frac{d\vec{v}_D}{dt} = \left(\frac{1}{m_i} \right) \left\{ \vec{F}_{\vec{p}} + ze [\vec{v}_D \cdot \vec{B}] + \left(\delta_{ik} \frac{m_i}{\tau_i} \right) \right\}. \quad (46)$$

У фігурних дужках (46) перший доданок – сила дрейфу, другий – сила Лоренца, третій – сила взаємодії носія заряду з дефектами кристалічної ґратки. Це відомі у літературі рівняння руху частинки з анізотропною ефективною масою і стійким розв'язком, яке можна знайти в [3, 4]. Якщо вважати, що при $t \rightarrow -\infty$ дрейфове поле не включене і тому дрейфова швидкість дорівнює нулю, цей розв'язок має такий вигляд:

$$\vec{v}_D = z (u_{ik}(\vec{B})) \vec{E}_{\vec{p}}^*,$$

де

$$(u_{ik}(\vec{B})) = \frac{\delta_{ik} u_i + u_i u_k \delta_{ikl} B_l + B_i B_k u_1 u_2 u_3}{1 + \vec{B} \left(\delta_{ik} \frac{1}{u_i} \right) \vec{B} u_1 u_2 u_3}, \quad (48)$$

$$\vec{E}_{\vec{p}}^* = \vec{E} - \frac{1}{ze} \nabla_{\vec{r}} \mu - \frac{E_{\vec{p}} - \mu}{zeT} \nabla_{\vec{r}} T; \quad (49)$$

$$u_i(\vec{p}) = \frac{e\tau_{i\vec{p}}}{m_{i\vec{p}}} = e \frac{\tau_i}{p_i} \frac{\partial E_{\vec{p}}}{\partial p_i}. \quad (50)$$

Тобто одночастинкова зміна енергії $\Delta E_{\vec{p}}$, яка входить в аргумент нерівноважного розподілу $f_{\vec{p}}$,

$$\Delta E_{\vec{p}} = z\vec{p}\vec{v}_D = z\vec{p}(u_{ik}(\vec{B}))\vec{E}_{\vec{p}}. \quad (51)$$

Розподіл із збуренням (51) адекватно описує кінетичні ефекти в напівпровідниках в області слабкого розігрівання, а в омичній області воно приводить до таких узагальнених рівнянь електропровідності і теплопровідності:

$$\vec{j} = (\sigma_{ik}(\vec{B}))\vec{E} - (\beta_{ik}(\vec{B}))\nabla_{\vec{r}}T; \quad (52)$$

$$\vec{q} = (\gamma_{ik}(\vec{B}))\vec{E} - (h_{ik}(\vec{B}))\nabla_{\vec{r}}T. \quad (53)$$

Тут тензори кінетичних коефіцієнтів мають такі значення:

$$(\sigma_{ik}(\vec{B})) = (S_{ik}^{(0)}(\vec{B})); \quad (54)$$

$$(\beta_{ik}(\vec{B})) = \frac{k}{ze} (S_{ik}^{(1)}(\vec{B}) - \mu^* S_{ik}^{(0)}); \quad (55)$$

$$(\gamma_{ik}(\vec{B})) = \frac{kT}{ze} (S_{ik}^{(1)}(\vec{B}) - \mu^* S_{ik}^{(0)}); \quad (56)$$

$$(h_{ik}(\vec{B})) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 T (S_{ik}^{(2)}(\vec{B}) - 2\mu^* S_{ik}^{(1)}(\vec{B}) + \mu^{*2} S_{ik}^{(0)}(\vec{B})). \quad (57)$$

У (54)–(57) кінетичні тензори з різними індексами b ($b = 0, 1, 2$) визначаються інтегралами

$$S_{ik}^{(b)}(\vec{B}) = \frac{en}{\int f_0 dV_{\vec{p}}} \int x^b v_i P_{\ell} u_{ik}(\vec{B}) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial x}\right) dV_{\vec{p}}; \quad (58)$$

$$n = \frac{2}{h^3} \int f_0 dV_{\vec{p}} \quad x = \frac{E_{\vec{p}}}{kT} \quad (59)$$

Підставимо значення тензорів кінетичних коефіцієнтів у рівняння (4)–(7), і отримаємо значення тензорів властивостей:

$$(\rho_{ik}(\vec{B}) + R_{ik} \delta_{ik\ell} B_{\ell}) = (S_{ik}^{(0)}(\vec{B}))^{-1}; \quad (60)$$

$$(\alpha_{ik}(\vec{B}) + N_{ik} \delta_{ik\ell} B_{\ell}) = \frac{k}{ze} \left[(S_{ik}^{(0)}(\vec{B}))^{-1} (S_{ik}^{(1)}(\vec{B}) - \mu^* (\delta_{ik})) \right]; \quad (61)$$

$$(\pi_{ik}(\vec{B}) + P_{ik} \delta_{ik\ell} B_{\ell}) = \frac{kT}{ze} \left[(S_{ik}^{(1)}(\vec{B})) (S_{ik}^{(0)}(\vec{B}))^{-1} - \mu^* (\delta_{ik}) \right]; \quad (62)$$

$$(\chi_{ik}(\vec{B}) + C_{ik} \delta_{ik\ell} B_{\ell}) = \left(\frac{k}{ze}\right)^2 \left[(S_{ik}^{(2)}(\vec{B})) - (S_{ik}^{(1)}(\vec{B})) (S_{ik}^{(0)}(\vec{B}))^{-1} (S_{ik}^{(1)}(\vec{B})) \right]. \quad (63)$$

Рівняння (60)–(63) описують матеріальні властивості середовища при досить загальних умовах спостереження. Ці властивості сильно залежать від структури закону дисперсії, механізмів розсіювання, які визначають тензор часу релаксації $(\delta_{ik} \tau_{i\vec{p}})$, і від величини й напрямку магнітного поля \vec{B} . Методом простої ідентифікації за елементами симетрії можна визначити всі тензори кінетичних властивостей кристалів та відповідні коефіцієнти різних ефектів.

Електронна енергетична структура кристала (закон дисперсії) $E = E(\vec{p})$ є ключовою в розрахунках кінетичних та термодинамічних властивостей кристалів. Закон дисперсії розраховується за допомогою рівняння Шредингера для кристала (8), яке на сьогоднішній день не має точного розв'язання. Для розв'язання цієї задачі запропоновано ряд наближених методів, а саме: псевдопотенціалу, ортогоналізованих плоских хвиль, повністю ортогоналізованих плоских хвиль, лінійної комбінації атомних орбіталей, комірок, приєднаних плоских хвиль, Корринги – Кона – Ростокера та інші.

Метод псевдопотенціалу є сучасним і привабливим, оскільки він дає змогу з єдиних позицій вивчати широкий спектр фізичних властивостей кристалів та неупорядкованих систем. Сьогодні проводяться дослідження електронного енергетичного спектра методами емпіричних псевдопотенціалів та атомних апріорних псевдопотенціалів. Емпіричні псевдопотенціали містять параметри, отримані з умов відтворення ними експериментально виміряних властивостей кристала.

Найбільше уживаними донедавна були атомні апріорні псевдопотенціали Башеля, Хамана і Шлютера, опубліковані у 1982 р. Виявилось однак, що сформульована на їх основі секулярна задача має в базисі плоских хвиль вимірність 140000×140000 . Дослідники, які користувалися базисом ~ 1000 плоских хвиль, помітили повільну збіжність задачі про енергетичний спектр, що і було непрямым підтвердженням, що ці псевдопотенціали вимагають великих базисів плоских хвиль, що з технічного погляду є дуже складною проблемою для комп'ютерної реалізації.

Все більше використання псевдопотенціалів для розв'язання задач молекулярної динаміки стимулювало пошук більш досконалих форм останніх. У 1992 р. Труайє і Мартінс опублікували принципи побудови так званих сепарабельних псевдопотенціалів. У цьому підході вдалося знизити порядок задачі до ~ 3000 плоских хвиль. Однак відомо, що для SiC порядок задачі становить 7300. Отже, і ці псевдопотенціали приводять до секулярних задач, які можна розв'язувати лише на суперкомп'ютерах. Отже, пошук ефективних підходів в електронній теорії кристалів триває. Цікавими з погляду майбутнього застосування є апріорні псевдопотенціали, отримані авторами Бертончіні і Мелоні методом Хартрі – Фока:

$$W(r) = -\frac{2z}{r} + \frac{2z}{r} \exp(-\alpha r) + B \exp(-\beta r) + Ar \exp(-\alpha r), \quad (64)$$

де α, β, A, B параметри, отримані з роз'язків рівняння Хартрі – Фока, z – кількість валентних електронів. При побудові ефективного гамільтоніана доцільно використати адитивне екранування [7]. Перевагою псевдопотенціалів Бертончіні – Мелоні є те, що вони не мають параметрів, залежних від експериментальних даних.

У результаті про метод псевдопотенціалу взагалі можна сказати, що він дає змогу з єдиних позицій аналізувати електронні, хімічні і структурні властивості молекул і твердих тіл. У псевдопотенціальному підході вдається виключити детальний опис хвильових функцій електронів кістяка. Явний вираз псевдопотенціалу можна отримати з багатоелектронного атомного гамільтоніана Хартрі – Фока або емпіричним шляхом прив'язування перших Фур'є-зображень псевдопотенціалу на відтворення експериментальних характеристик.

Псевдопотенціали, обґрунтовані на основі рівняння Хартрі – Фока, дають дуже точні результати для визначених фізичних величин, але складність останніх обмежується випадками, коли необхідно враховувати детальну поведінку хвильових функцій електронів внутрішніх оболонок.

1. Асельм А.И. Основы статистической физики и термодинамики. – М., 1973. – 471 с.
2. Исихара А.И. Статистическая физика. – М., 1973. – 437 с.
3. Буджак Я.С. Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром: Автореф. дис. ...канд. техн. наук. – Л., 1985. – 34 с.
4. 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.
5. Баранский П.И., Буда И.С., Дахновский И.В., Коломиец В.В. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках. – К., 1977. – 181 с.
6. Буджак Я.С. Рассеяние в полупроводниках со сложным анизотропным зонным спектром // Физическая электроника. – 1983. – № 27. – С. 3–10.
7. Буджак Я.С., Сиротюк С.В., Собчук І.С. Розрахунок електронної енергетичної структури кремнію методом адитивного екранованого псевдопотенціалу // УФЖ. – 1996. – Т. 41, № 2. – С. 208–211.

УДК 548.24; 539.24

Л.О. Василечко, А.О. Матковський, Д.І. Савицький, М. Берковський*,
У. Бісмайер**, І.М. Сольський***, Ф. Вальрафен****

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра напівпровідникової електроніки

*Інститут Фізики Польської Академії Наук

**Гамбурзький Університет

***НВП “Карат”

****Боннський Університет

КРИСТАЛІЧНА ТА ДОМЕННА СТРУКТУРА РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ГАЛАТІВ ТА АЛЮМІНАТІВ

© Василечко Л.О., Матковський А.О., Савицький Д.І., Берковський М., Бісмайер У.,
Сольський І.М., Вальрафен Ф., 2002

L.O. Vasylychko, A.O. Matkovskii, D.I. Savytskii, M. Berkowski,
U. Bismayer, I.M. Solskii, F. Wallrafen

CRYSTAL AND DOMAIN STRUCTURES OF RARE-EARTH GALLATES AND ALUMINATES

© Vasylychko L.O., Matkovskii A.O., Savytskii D.I., Berkowski M., Bismayer U., Solskii I.M.,
Wallrafen F., 2002

Досліджено кристалічні структури та термічне розширення рідкісно-земельних галатів і алюмінатів та твердих розчинів на їх основі в інтервалі температур 10...1300 К. Встановлено загальні закономірності двійникування в кристалах зі структурою типу $GdFeO_3$. Результати можуть бути використані для пошуку нових підкладкових матеріалів для ВТНП плівок та плівок манганітів з магніто-резистивним ефектом.