1. В.В. Корнеев, А.В. Киселев. Современные микропроцессоры. М., 1998.
2. А.С №1141420 (СССР). Устройство для выполнения быстрого преобразования Уолша // Н.В.Бебих, А.И.Денисов, А.А.Саурин. 23.02.85. Бюл. изобрет. 1985. №7.

УДК 533.37

Я.С.Буджак
ДУ "Львівська політехніка", кафедра напівпровідникової електроніки

ДО ПИТАННЯ ПРО НЕРІВНОВАЖНУ СТАТИСТИКУ ГАЗУ НОСІЇВ ЗАРЯДІВ У КРИСТАЛАХ

© Я.С.Буджак, 2000

Альтернативно до методу кінетичного рівняння Больцмана обгрунтовується нерівноважна статистика газу носіїв зарядів і розраховуються деякі важливі термодинамічні та кінетичні властивості кристалів з довільним законом дисперсії.

Alternatively to a method of Boltsman kinetic equation non-equilibrium statistics of charge carriers vapour is discussed. Some important thermodynamic and kinetic properties of crystals with arbitrary law of dispersion are calculated.

Кристал – це складна термодинамічна система, яка складається з великої кількості N_A структурних частинок, які розташовані у вузлах кристалічної ґратки і великої кількості частинок газу носіїв зарядів N (Фермі-газу), які можуть хаотично або направлено рухатись між вузлами ґратки.

Сукупність носіїв зарядів у кристалах (Фермі-газ) належить до великих канонічних ансамблів із змінним числом частинок. Такий ансамбль характеризується хімічним потенціалом μ і, якщо кристал вивести із стану термодинамічної рівноваги, то цей ансамбль характеризує всі його кінетичні властивості.

Статистична сума великого канонічного нерівноважного ансамблю частинок, враховуючи спінове виродження, дорівнює [1]

$$Z_{BE} = \prod_{\vec{k}} (1 + \exp(\mu + \Delta\varepsilon_k - \varepsilon_k)/kT)^2 \qquad (1)$$

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 за відсутності таких збурень $\Delta\varepsilon_k=0$. Значення $\Delta\varepsilon_k$ розраховане в роботах [1-6].

Такий ансамбль характеризується великим термодинамічним потенціалом Гіббса

$$\Omega = -kT \ln Z_{BE} = -2kT \sum_{\vec{k}} \ln (1 + \exp(\mu + \Delta\varepsilon_k - \varepsilon_k)/kT) \qquad (2)$$

Далі, користуючись формалізмом статистичної термодинаміки, розрахуємо загальну кількість частинок N цього ансамблю, його ентропію S, внутрішню енергію U та вільну енергію F

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

$$N = -\left(\frac{d\Omega}{d\mu}\right)_T = 2\sum_{\vec{k}} f_k \tag{3}$$

$$S = -\left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_\mu = \frac{U-F}{T} = -2k\sum_{\vec{k}}\left[\, f_k \ln f_k + (1-f_k)\ln(1-f_k)\,\right] \tag{4}$$

$$U = \sum_{\vec{k}} (\varepsilon_k - \Delta\varepsilon_k) f_k \approx \sum_{\vec{k}} \varepsilon_k f_k \tag{5}$$

$$F = N\mu + \Omega \tag{6}$$

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

$$f_k = (\exp\left(\frac{\varepsilon_k - \Delta\varepsilon_k - \mu}{kT}\right) + 1)^{-1} \tag{7}$$

Із формули (6) видно, що ентропія нерівноважного газу відповідає відомим термодинамічним відношенням, яким відповідає ентропія рівноважного газу. Це означає, що статистична сума (1) і функція розподілу (7) відповідають законам термодинаміки нерівноважних процесів.

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

$$\frac{dU}{dt} = -\mathrm{div}\vec{q} + \vec{j}\vec{E}^*, \tag{8}$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}\left(\vec{j}\vec{E}^* - \frac{\vec{q}\nabla_{\vec{r}} T}{T}\right), \tag{9}$$

де j, q – вектори густини струму та теплового потоку, а E і ∇r – напруженість електричного поля та градієнт температури в кристалі.

Якщо для розрахунку похідної (dS/dt) взяти значення ентропії за формулою (4), то вона дорівнює

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}(2ze\sum_{\vec{k}} \vec{\upsilon}_k f_k \vec{E}^* - 2\sum_{\vec{k}} (\varepsilon_k - \mu)\vec{\upsilon}_k f_k \nabla_r / T \tag{10}$$

Порівнюючи цю формулу з формулою (9), яка описує другий закон термодинаміки, доходимо висновку, що вектори j і q мають такі значення

$$\vec{j} = 2ze\sum_{\vec{k}} \vec{\upsilon}_k f_k \tag{11}$$

$$\vec{q} = 2\sum_{\vec{k}} (\varepsilon_k - \mu)\vec{\upsilon}_k f_k \tag{12}$$

де z – знак носія заряду.

Рівняння (11) і (12) відповідно називають узагальненими рівняннями електропровідності та теплопровідності.

В омічній ділянці провідності кристала відхилення його енергетичного стану від стану термодинамічної рівноваги невелике. Тому в статистичних розрахунках для нерівноважної функції розподілу (7) можна використовувати наближення

$$f_k = f_0 + \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\Delta\varepsilon_k + \ldots. \tag{13}$$

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

де f_0 – рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака.

Далі у всіх розрахункових формулах використаємо формалізм переходу від підсумовування за вектором $\vec{k}$ до інтегрування за формулою

$$\sum_{\vec{k}} ... = \frac{V}{(2\pi)^3} \int ...dk_1 dk_2 dk_3 = \frac{V}{h^3} \int ...dp_1.dp_2.dp_3$$

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

Тоді в омічній ділянці провідності концентрація газу носіїв заряду n, його питомі термодинамічні потенціали, ентропія та питома теплоємність C_{ve} мають такі значення:

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

$$\Omega = -n < \int_0^\varepsilon G(\varepsilon)d\varepsilon \Big/ G(\varepsilon) >^{(0)}, \tag{15}$$

$$U = n(< \varepsilon >^{(0)} - < \int_0^\varepsilon G(\varepsilon)d\varepsilon \Big/ G(\varepsilon) >^{(0)}) = n < \int_0^\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon \Big/ G(\varepsilon) >^{(0)} \tag{16}$$

$$F = n\left(\mu - < \int_0^\varepsilon G(\varepsilon)d\varepsilon \Big/ G(\varepsilon) >^{(0)}\right), \tag{17}$$

$$S = \frac{U - F}{T} = n\frac{(< \varepsilon >^{(0)} - \mu)}{T} = kn\langle l \rangle^{(1)} \tag{18}$$

$$C_{Ve} = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT}(n < \int_0^\varepsilon \varepsilon g(\varepsilon)d\varepsilon / G(\varepsilon) >^{(o)}) \tag{19}$$

В цих формулах для зручності записів введені такі позначення для операцій усереднення

$$\langle F(\varepsilon) \rangle^{(b)} = n^{-1} \int_0^\infty \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT}\right)^b G(\varepsilon)F(\varepsilon)\left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right)d\varepsilon \Big/ \int_0^\infty G(\varepsilon)\left(-\frac{df_0}{d\varepsilon}\right)d\varepsilon \tag{20}$$

$$G(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon g(\varepsilon©)d\varepsilon© \; ; \quad g(\varepsilon) = \frac{2}{h^3} \oint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{p}} \varepsilon_{\vec{p}}|} \; . \tag{20a}$$

Тут g(ε) – густина енергетичних станів, а поверхневий інтеграл, який входить в формулу (20а), береться по замкнутій енергетичній поверхні, яка задається законом дисперсії

$$\varepsilon_p = \varepsilon \; (\vec{p}) \tag{21}$$

де $\vec{p}$ – квазіімпульс носія заряду.

Отже, з точністю до квадратичних членів по збуренню, яке виводить газ носіїв струму із стану термодинамічної рівноваги, його термодинамічні потенціали, ентропія та теплоємність мають такі самі значення, як і в стані термодинамічної рівноваги.

При цьому можна показати, що його теплоємність C_{ve} для всіх простих речовин у кристалічному стані набагато менша від теплоємності кристалічної ґратки C_{vk} , за винятком

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

низької температури, яка становить декілька десятих або одиниць градусів Кельвіна. Тому для теплоємності кристалів має місце закон Дюлонга і Пті.

При цих самих умовах вектори j і q описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності та теплопровідності

$$\vec{j} = en\left(S^{(0)}_{ij}(\vec{B}) + A^{(0)}_{ij}(\vec{B})\right)\vec{E}^{*} - en\left(\frac{k}{ze}\right)\left(S^{(1)}_{ij}(\vec{B}) + A^{(1)}_{ij}(\vec{B})\right)\nabla_{\vec{r}}T, \qquad (22)$$

$$\vec{q} = en\left(\frac{k}{ze}\right)T\left(S^{(1)}_{ij}(\vec{B}) + A^{(1)}_{ij}(\vec{B})\right)\vec{E}^{*} - en\left(\frac{k}{e}\right)^{2}T\left(S^{(2)}_{ij}(\vec{B}) + A^{(2)}_{ij}(\vec{B})\right)\nabla_{\vec{r}}T \qquad (23)$$

В цих рівняннях величини ($S_{ij}^{(b)}$ (B)) та ($A_{ij}^{(b)}$(B)) – це відповідно симетричні та антисиметричні тензори другого рангу, через посередництво яких закон дисперсії (21) та процеси розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної ґратки впливають на кінетичні властивості кристалів. Вони розраховані в роботах [5-8] і разом з концентрацією (14) через посередництво т.з. формул зв'язку визначають всі кінетичні властивості кристалів[5-8].

1. Я.С.Буджак. Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром. Автореферат дис. .... д-ра физ.-мат. наук. Л., 1985. 2. Я.С.Буджак. Термодинамические методы в исследовании кинетических свойств полупроводников // 4-ая всесоюзн. конф. "Термодинамика и материаловедение полупроводников", тезисы докладов. Ч.1, с.56-57, Москва, 1989. 3. J.S.Budjak. New approach in the Kinetic Theory 0f Crystal Properties. Statistical Physics and Phase Transitions Phys. in Ukraine. Inter. Conference. Kiev, 22-27 June, 1993. 4. Budjak J.S., Rarenko A.I. Kinetic theory of Seebek effect in crystals // Journal of thermoelectricity 1998. N3. P.40-47. 5. Буджак Я.С. Новий метод в теорії кінетичних властивостей кристалів. Деп. в ДНТБ України 10.05.95, N1059-Укр.95. 6. Буджак Я.С. Нова концепція в теорії кінетичних властивостей кристалів // Вісн. ДУ "Львівська політехніка" 1995. N297. С.25-34. 7. Я.С.Буджак, О.В.Стахів, С.П.Новосядлий Термодинамічні потенціали та кінетичні властивості актуальних кристалів твердотілої електроніки // Вісн. ДУ "Львівська політехніка" 1998. N 325.С.28-37. 8. Я.С.Буджак.Термодинамічні потенціали нерівноважного електронного газу в кристалах та їх кінетичні властивості.Деп.в ДНТБ України 22.03.99,N615-Укр.99 9. Я.С.Буджак. Про природу кінетичних властивостей кристалів // Вісн. ДУ "Львівська 1999, №362. С.70-73. 10. Я.С.Буджак. Електронний транспорт та кінетичні ефекти в кристалах.// Міжнародна школа-конференція з актуальних питань фізики напівпровідників. Тези доповідей. 23-30 червня 1999 року, Дрогобич, Україна. с.66. 11. J.S.Budjak. Non-equlibrum electron gas in crystals and their kinetic properties. / Physical problems in material science of semiconductors. Chernivtsi. September, 1997, p.167-168. 12. J.S.Budjak. Kinetic effects in crystals./ Physical problems in material science of semiconductors. Chernivtsi. September, 1999, p.128.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua