

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

## До питання про проблеми статистичних розрахунків термодинамічних та кінетичних властивостей провідних кристалів

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

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

В даній роботі описана елементарна модель кристалу та його термодинамічно рівноважний стан. Показано, що термодинамічні характеристики кристала в такому стані описуються великим термодинамічним потенціалом Гіббса. Якщо кристал виведений із стану термодинамічної рівноваги то в цьому стані він описується множиною кінетичних властивостей, які статистично розраховуються за допомогою великого термодинамічно нерівноважного потенціалу Гіббса. Термодинамічні і кінетичні властивості кристалів мають аналітичну залежність від закону дисперсії носіїв струму кристала та їх хімічного потенціалу. В роботі показано, що визначення закону дисперсії та хімічного потенціалу – це складні проблеми статистичної і кінетичної теорії властивостей кристалів.

**Ключові слова:** потенціал Гіббса, закон дисперсії, хімічний потенціал, дрейфова сила.

*Стаття постуила до редакції 04.11.2019; прийнята до друку 15.12.2019.*

### I. Елементарна модель кристала. Теплові та кінетичні властивості кристалів

Кристал складається із структурних частинок, які розташовуються в його об'ємі і утворюють кристалічну ґратку з певною симетрією. Точки розташування структурних частинок в структурі кристалу називаються вузлами ґратки, а простір між вузлами називається міжвузля. Структурними частинками кристала можуть бути атоми, іони або молекули. Між цими частинками існує взаємодія, яка утримує їх у вузлах кристалічної ґратки.

В кристалі можуть існувати вільні носії заряду, які в стані термодинамічної рівноваги хаотично рухаються по міжвузлях ґратки. Дослідження показують, що вільними носіями заряду в кристалах можуть бути електрони із зарядом  $-e$  або позитивні дірки із зарядом  $+e$ . Сукупність носіїв зарядів у кристалі називають електронним або дірковим газом чи газом носіїв зарядів.

У стані термодинамічної рівноваги на кристал

ніякі силові поля не діють, а його температура у всіх точках однакова і постійна. Вважається, що в будь-якому стані кристала його структурні частинки гармонійно коливаються біля своїх вузлів, напрямки цих коливань хаотично змінюються, а частинки газу носіїв зарядів хаотично рухаються в міжвузлях кристалічної ґратки. Крім того, можна вважати, що система структурних частинок і система частинок газу носіїв зарядів слабо взаємодіють між собою.

Отже, кристал як деяка термодинамічна система складається з двох термодинамічних підсистем частинок. Одна підсистема – це газ носіїв заряду, друга підсистема – це сукупність структурних частинок, які гармонійно і хаотично коливаються біля вузлів кристалічної ґратки.

Теплові властивості провідних кристалів зумовлюються концентрацією «вільних носіїв» заряду в кристалах і характером їх хаотичного 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 зарядів. Як показано в роботах [1-5] такий газ описується великим

термодинамічним потенціалом Гіббса:

$$\Omega = -2V \int_0^{\infty} \frac{G(e)}{\left(\exp\left(\frac{e-m}{kT}\right)+1\right)} de = -2V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e, m) de. \quad (1)$$

У цій формулі:  $V$  – об’єм кристала,  $f_0(e, m) = \left(\exp\left(\frac{e-m}{kT}\right)+1\right)^{-1}$  – функція Фермі-Дірака,  $G(e) = \int_0^e g(e) de$ ,  $g(e)$  – густина

енергетичних рівнів енергії носіїв зарядів кристала в дозволених зонах енергії.

Далі, користуючись потенціалом (1) та методами статистичної термодинаміки, можна показати, що теплові функції газу носіїв зарядів описуються такими загальними формулами:

$$U = \Omega - \left(\frac{d\Omega}{dm}\right)_T m - \left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_m T,$$

$$H = -\left(\frac{d\Omega}{dm}\right)_T m - \left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_m T,$$

$$F = \Omega - \left(\frac{d\Omega}{dm}\right)_T m, \quad G = -\left(\frac{d\Omega}{dm}\right)_T m = Nm,$$

$$\Omega = -2V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e, m) de, \quad S = -\left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_m = \frac{U-F}{T},$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V, \quad PV = -\Omega,$$

$$N = -\left(\frac{d\Omega}{dm}\right)_T = V \int_0^{\infty} g(e) f_0(e, m) de, \text{ тобто}$$

$$n(m^{\bullet} T) = \int_0^{\infty} g(e) f_0(e, m) de = \int_0^{\infty} G(e) \left(-\frac{df_0(e, m)}{de}\right) de = \int_0^{\infty} G(x \cdot kT) \left(-\frac{df_0(x, m^{\bullet})}{dx}\right) dx,$$

Аналіз цих формул показує, що вся множина теплових властивостей газу носіїв зарядів кристала повністю описується потенціалом (1), який залежить від закону дисперсії через посередництво  $G(e)$  і приведенного хімічного потенціала  $m^{\bullet} = \frac{m}{kT}$ .

Теплові властивості кристалічної ґратки описуються відомим термодинамічним потенціалом Дебая [4,5]:

$$\Omega_D = \Omega_D(N, q, T). \quad (2)$$

У цій формулі  $N$  – загальна кількість структурних частинок в кристалі,  $q$  – параметр кристалічної ґратки, який має назву – температура Дебая.

Розрахунки теплових властивостей кристалічної ґратки за допомогою потенціала (2) приведені в цитованій літературі.

Загальні теплові властивості кристала адитивно складаються із теплових властивостей кристалічної ґратки та газу носіїв зарядів кристала.

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  $e_i(\vec{k})$  [4, 5]:

$$\vec{F}_d = ze\vec{E}_d; \quad \vec{E}_d = \vec{E} - \left(\frac{k}{ze}\right) \left(\frac{e-m}{kT}\right) \nabla_r T \quad (3)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $z = \pm 1$  – знак заряду,  $\epsilon$  – 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:

$$\Omega = -2V \int_0^{\infty} \frac{G(e)}{\left( \exp\left( \frac{e - m - \Delta m_p}{kT} \right) + 1 \right)} de = -2V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e, m, \Delta m_p) de . \quad (4)$$

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

Значення  $\Delta m_p^{\mathbf{r}}$  розраховане у роботі [1], в якій показано, що  $\Delta m(\dot{p})$  є непарна функція вектора  $\dot{p}$  і має таке значення для ізотропного кристала в магнітному полі з вектором індукції  $\dot{B}$ :

$$\Delta m(\dot{p}) = z p \left( u_{ij}(\dot{B}, e) \right) E_d = z p^{\mathbf{r}} \left( \frac{u(e) d_{ij} + z u(e)^2 d_{ijl} B_l + u(e)^3 B_i B_j}{d(\dot{B})} \right) E_d^{\mathbf{r}}, \quad d(\dot{B}) = 1 + (u(e) \dot{B})^2 . \quad (5)$$

У цій формулі  $d_{ij}$  і  $d_{ijl}$  – це відомі функції Кронеккера і Леві–Чівіта, а  $u(e)$  – відома розмірна функція розсіювання, яка описує вплив процесів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки на кінетичні властивості кристала.

який характеризується великим термодинамічним потенціалом Гіббса (4), існують процеси перенесення електрики і теплоти, які описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності:

## II. Аналіз статистичних розрахунків теплових і кінетичних властивостей кристалів

В цитованих роботах показано, що в кристалі,

$$\dot{E} = \left( r_{ij}(\dot{B}) \right) j + R(\dot{B}) \cdot [\dot{B} \times j] + \left( a_{ij}(\dot{B}) \right) \nabla_r T + N(\dot{B}) [\dot{B} \times \nabla_r T] , \quad (6)$$

$$\dot{q} = \left( p_{ij}(\dot{B}) \right) j + P(\dot{B}) \cdot [\dot{B} \times j] - \left( c_{ij}(\dot{B}) \right) \nabla_r T + S(\dot{B}) [\dot{B} \times \nabla_r T] . \quad (7)$$

В рівняннях (6) і (7) симетричні тензори  $\left( r_{ij}(\dot{B}) \right)$ ,  $\left( a_{ij}(\dot{B}) \right)$ ,  $\left( p_{ij}(\dot{B}) \right)$ ,  $\left( c_{ij}(\dot{B}) \right)$  – це відповідно матеріальні симетричні тензори питомого опору, коефіцієнта ефекта Зеебека, коефіцієнта ефекта Пельтьє і питомої теплопровідності кристала, які необхідно експериментально визначати, або теоретично розраховувати. Вони є парними функціями вектора магнітної індукції.

Коефіцієнти  $R(\dot{B})$  і  $N(\dot{B})$  – це коефіцієнти поперечних гальваномагнітних ефектів Холла і Нернста–Етінгсгаузена, а коефіцієнти  $P(\dot{B})$ , і  $S(\dot{B})$  – коефіцієнти поперечних термомагнітних ефектів Нернста і Рігі–Ледюка.

В ізотропних кристалах ці коефіцієнти є скалярними парними функціями магнітної індукції, тобто  $R(\dot{B}) = R(-\dot{B})$ ,  $P(\dot{B}) = P(-\dot{B})$ ,  $N(\dot{B}) = N(-\dot{B})$ ,  $S(\dot{B}) = S(-\dot{B})$ .

Аналіз рівнянь (6), (7) показує, що ізотропний кристал поміщений в магнітне поле стає анізотропним, а відносно прості явища електропровідності і теплопровідності в кристалі ускладнюються. В цьому випадку появляются додаткові поперечні гальваномагнітні і термомагнітні ефекти.

Гальваномагнітні ефекти зумовлені дією магнітного поля на омичну частину електричного струму, а термомагнітні – на теплову частину, згідно з узагальненим рівнянням електропровідності (6).

Кінетичні тензори і коефіцієнти, які входять в рівняння (6), (7), крім визначення природи важливих матеріальних властивостей провідного середовища, мають широке прикладне значення в проблемах прогнозування синтезованих кристалів із заданими властивостями.

Магнітне поле  $\dot{B}$  в кристалі вважається слабким, якщо виконується умова  $(u(e) \dot{B})^2 \ll 1$ . При цій

умові, або у відсутності магнітного поля, всі чотири кінетичні тензори вироджуються в скаляри і тоді всі важливі прагматичні кінетичні властивості ізотропного кристала описуються множиною таких скалярів:  $r(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $a(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $p(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $c(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $R(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $N(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $P(\mathbf{m}^\bullet, T)$ ,  $S(\mathbf{m}^\bullet, T)$  та концентрацією носіїв зарядів (струму)  $n = n(\mathbf{m}^\bullet, T)$ .

Всі ці кінетичні коефіцієнти та  $n(\mathbf{m}^\bullet, T)$  для кристалів з макроскопічними розмірами, як показано в роботах [1–5], можна розраховувати за допомогою такого розрахункового функціонала:

$$J(i, j, \mathbf{m}^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i u(x, T)^j G(x, T) \left( -\frac{df_0(x, \mathbf{m}^\bullet)}{dx} \right) dx \quad (8)$$

За допомогою цього функціонала вся множина кінетичних властивостей ізотропних кристалів в слабкому магнітному полі, або у його відсутності, описується такими формулами:

$$r(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{1}{en} \frac{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)},$$

$$R(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{1}{zen} \frac{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)^2},$$

$$a(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left( \frac{k}{ze} \left[ \frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - m^\bullet \right] \right),$$

$$N(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right) U_H(\mathbf{m}^\bullet, T) \left[ \frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \frac{J(1,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)} \right]$$

$$p(\mathbf{m}^\bullet, T) = T a(\mathbf{m}^\bullet, T), \quad P(\mathbf{m}^\bullet, T) = T N(\mathbf{m}^\bullet, T),$$

$$c(\mathbf{m}^\bullet, T) = \left( \frac{k}{e} \right)^2 \frac{T}{r(\mathbf{m}^\bullet, T)} \left[ \frac{J(2,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} - \left( \frac{J(1,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)} \right)^2 \right]$$

$$U_H(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{J(0,2, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)},$$

$$U_D(\mathbf{m}^\bullet, T) = \frac{J(0,1, \mathbf{m}^\bullet, T)}{J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T)},$$

$$n(\mathbf{m}^\bullet, T) = J(0,0, \mathbf{m}^\bullet, T).$$

Ці формули показують, що анізотропія набута кристалом під дією магнітного поля зникає, якщо вектор магнітної індукції  $\mathbf{B}$  цього поля в кристалі відповідає умові  $(u(e)B_3)^2 \ll 1$ , або  $B_3 = 0$ .

Потенціал Гіббса (1) та функціонал (8) мають залежність від закону дисперсії  $e(\mathbf{p})$ , через посередництво  $G(e)$ , та від хімічного потенціалу  $m$ , через посередництво функції Фермі–Дірака:

$$f_0(e, m) = \left( \exp\left(\frac{e - m}{kT}\right) + 1 \right)^{-1}. \quad \text{Тому, теплові і кінетичні властивості мають такі самі залежності від } e(\mathbf{p}) \text{ та } m.$$

Законом дисперсії називають аналітичну формулу  $e(\mathbf{p})$ , яка описує залежність енергія носія заряду кристала від його квазіімпульсу  $\mathbf{p}$ .

Закон дисперсії  $e(\mathbf{p})$  – це складна і важка квантово-механічна проблема. Для ізотропних кристалів квантово-механічні розрахунки обґрунтовують такий загальний ізотропний закон дисперсії:

$$\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mm_n} = \frac{p^2}{2mm_n} = E(e). \quad (9)$$

В цій формулі  $E(e)$  – однорідна квантово-механічна функція енергії першого порядку по відношенню до параметра  $kT$ ,  $m$  – маса електрона,  $m_n$  – відносна ефективна маса носія заряду в кристалі.

Функція  $E(e)$  – називається однорідною першого порядку, якщо для всіх значень параметра  $kT$  виконується відношення  $E(kTe) = kT E(e)$ .

Приведений вище аналіз статистичних розрахунків теплових і кінетичних властивостей кристалів показав, що всі вони мають аналітичну залежність від закону дисперсії (9), від якого мають аналітичну залежність всі розрахункові параметри алгоритмічних розрахункових формул.

До таких параметрів належать:  $g(e)$  – густина енергетичних рівнів в дозволених зонах енергії носіїв струму в кристалах,  $G(e) = \int_0^e g(e) de$ , розмірна

функція розсіювання  $u(e, T)$ , яка описує вплив процесів розсіювання носіїв струму на дефектах кристалічної ґратки на кінетичні властивості кристалів.

Для закону дисперсії (9) ці величини мають такі значення:

$$G(e) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left( \frac{2pmm_n}{h^2} \right)^{3/2} E^{3/2}(e),$$

$$g(e) = \frac{dG(e)}{de} = \frac{4p}{\sqrt{p}} \left( \frac{2pmm_n}{h^2} \right)^{3/2} E^{1/2}(e) \frac{dE}{de},$$

$$G(x, T) = N_C(T) \cdot E^{3/2}(x)$$

$$g(x, T) = \frac{3}{2} \frac{1}{kT} N_C(T) E^{1/2}(x) \frac{dE}{dx},$$

$$N_C(T) = \frac{8}{3\sqrt{p}} \left( \frac{2pmm_n kT}{h^2} \right)^{3/2},$$

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

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

В цій формулі  $U(r, T)$  – розмірна функція температури з розмірністю

рухливості, вона описується такою формулою:

$$U(r, T) = \left[ \frac{1}{T} (U_A d(0, r) + U_O d(1, r)) + U_I d(2, r) \right] (m_n)^{(r-5/2)} T^{(r-1/2)}, \quad (10)$$

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  $d(m, n)$  - це відома функція Кронеккера, вона має такі значення:  $d(m, n) = 1$ , якщо  $m = n$ ,  $d(m, n) = 0$ , якщо  $m \neq n$ ;  $r$  - показник розсіювання, який дорівнює  $r = 0$  - для розсіювання акустичних фононах кристалічної ґратки,  $r = 1$  - для розсіювання оптичних фононах кристалічної ґратки,  $r = 2$  - для розсіювання на іонізованих домішкових атомах кристалічної ґратки.

Для закону дисперсії (9) розрахунковий функціонал  $J(i, j, m^\bullet, T)$  має таке значення:

$$J(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty \left( \frac{e}{kT} \right)^i u(e)^j G(e) \left( -\frac{df_0}{de} \right) de = U(r, T)^j N_C(T) \int_0^\infty x^i \frac{E(x)^{(rj - j/2 + 3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx = \quad (11)$$

$$= U(r, T)^j N_C(T) I(i, j, m^\bullet, T),$$

де безрозмірний інтеграл  $I(i, j, m^\bullet, T)$  дорівнює:

$$I(i, j, m^\bullet, T) = \int_0^\infty x^i \frac{E(x)^{(rj - j/2 + 3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx. \quad (12)$$

Алгоритмічні формули теплових і кінетичних властивостей кристалів мають аналітичну залежність від закону дисперсії через посередництво функції  $E(x)$  та від приведеного хімічного потенціалу  $m^\bullet = \frac{m}{kT}$ , через посередництво функції Фермі-Дірака:

$$f_0(x, m^\bullet) = \left( \exp(x - m^\bullet) + 1 \right)^{-1}.$$

В цьому відношенні величина  $m$  означає вільну питому енергію носія заряду в кристалі (електрона, або дірки), а  $m^\bullet = \frac{m}{kT}$  - це приведена вільна енергія носія заряду, яку, як правило називають приведеним хімічним потенціалом.

В статистичній фізиці показано, що  $m^\bullet$  є алгебричним коренем відомого рівняння нейтральності для хімічно синтезованих кристалів. Отже теоретичні розрахунки хімічного потенціалу  $m^\bullet$  пов'язані з алгебраїчними методами розв'язків рівнянь нейтральності для кристалів.

Як показано в цитованих роботах [4, 5], для напівпровідникового кристала  $n$ -типу провідності легованого однотипними донорами і акцепторами з концентраціями  $N_D, N_A$ , які характеризуються енергіями активації  $E_D, E_A$ , існує ефект екранування домішкових атомів носіями струму, а рівняння нейтральності має такий вигляд:

$$n(m^\bullet, T) = \frac{N_D}{1 + 2\Phi(y-2) \cdot \exp(E_D^* \cdot F(x, y) + m^\bullet)} - N_A. \quad (13)$$

В цьому рівнянні  $E_D^* = \frac{E_D}{kT}, E_A^* = \frac{E_A}{kT}$  приведені енергії активації донорів і акцепторів,  $n(m^\bullet, T) = J(0, 0, m^\bullet, T) = \int_0^\infty G(x) \left( -\frac{df_0(x, m^\bullet)}{dx} \right) dx$  - концентрація електронного газу в кристалі.

Внаслідок ефекту екранування енергія активації донорів  $E_D$  залежить від концентрації електронного газу в кристалі та від температури і описується такою загальною формулою:

$$E_D(T) = E_D \cdot F(x, y), \quad (14)$$

В цій формулі  $F(x, y)$  - функція екранування, яка має такий вигляд:

$$F(x, y) = \left[ 2 \frac{(\operatorname{Re}(x) - 1)^3}{yx^2} - \frac{(\operatorname{Re}(x) - 1)^2 + \operatorname{Im}(x)^2}{y^2} \right]$$

$$y = \frac{2r_0}{a^*} = \frac{1}{a_0 e} \sqrt{\frac{kT}{pD}} (m_n) \left( \frac{dn(m^\bullet, T)}{dm^\bullet} \right)^{-1/2}, \quad -$$

параметр екранування

$$r_0 = r_0(m^\bullet, T) = \sqrt{\frac{kTD}{4pe^2}} \left( \frac{dn(m^\bullet, T)}{dm^\bullet} \right)^{-1/2} \quad - \text{ радіус екранування.}$$

В цих формулах:  $a_0$  - радіус атома водню,  $D$  -

діелектрична постійна,  $m$  – маса вільного електрона,  $m_n$  – відносна ефективна маса носія струму в кристалі,  $\text{Re}(x)$  та  $\text{Im}(x)$  – реальна та уявна частини основного кореня такого кубічного рівняння:

$$x^3 - yx^2 - yx + 2y = 0.$$

Це рівняння має три корені. Але в розрахунковій задачі, яка приводить до формули (14), відповідає лише один з максимальним позитивним значенням  $\text{Re}(x)$ .

Функція екранування  $F(x, y)$  має такі

властивості:  $F(x, y) < 0$  для  $y < 2$ ,

$F(x, y) = 0$  для  $y = 2$ ;  $F(x, y) \rightarrow 1$  для  $y \gg 2$ .

Функція Хевісайда  $\Phi(y-2)$ , яка входить у рівняння (13), має такі значення:  $\Phi(y-2) = 1$  для  $y \geq 2$ ; і  $\Phi(y-2) = 0$  для  $y < 2$ .

Згідно з формулою для параметра екранування маємо таке рівняння:

$$\frac{dn}{dm^*} = n \frac{d(\ln(n))}{dm^*} = \frac{kT}{y^2 p e^2 a_0^2 D} (m_n)^2 = \frac{6.8 \cdot 10^{18}}{y^2} (m_n)^2 \frac{T}{D} \left[ \frac{cm^{-3}}{K} \right]. \quad (15)$$

Розглянемо розв'язок рівняння (13), коли  $y < 2$ , тоді воно має таку форму:

$$n(m^*, T) = \int_0^\infty G(x) \left( -\frac{df_0(x, m^*)}{dx} \right) dx = N_D - N_A.$$

Необхідно відмітити, що це рівняння за умови  $y < 2$ , згідно з формулою (15), може реалізуватися в кристалах з виродженими носіями струму високої концентрації. В зв'язку з цим інтеграл в цьому рівнянні, за наближенням Зоммерфельда, розраховується досить точно і тоді це рівняння набуває такого вигляду:

$$n(m^*, T) = G(m_0) + (m - m_0)g(m_0) + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m_0)}{dm_0} = N_D - N_A.$$

В цьому рівнянні  $m_0$  – називають рівнем Фермі і за своїм математичним і фізичним змістом приведені рівняння розкладається на двох таких рівнянь:

$$G(m_0) = N_D - N_A = n(m_0),$$

$$(m - m_0)g(m_0) + \frac{p^2}{6} (kT)^2 \frac{dg(m_0)}{dm_0} = 0.$$

Корінь цього рівняння має таке значення:

$$m = m_0 \left( 1 - \frac{p^2}{6} \cdot \frac{(kT)^2}{m_0 g(m_0)} \cdot \frac{dg(m_0)}{dm_0} \right), \quad \text{тобто}$$

$$m^* = m_0^* \left( 1 - \frac{p^2}{6} \cdot \frac{1}{m_0^* g(m_0^*)} \cdot \frac{dg(m_0^*)}{dm_0^*} \right) - \text{у цій формулі}$$

$m^* = \frac{m}{kT}$ ,  $m_0^* = \frac{m_0}{kT}$  – це приведені значення хімічного потенціалу та рівня Фермі.

В підсумку виходить, що загальний розв'язок рівняння нейтральності (13), коли  $y < 2$ , а

$\frac{dn}{dm^*} = \frac{6.8 \cdot 10^{18}}{y^2} (m_n)^2 \frac{T}{D}$ , описується такими двома рівняннями:

$$G(m_0) = N_D - N_A = n(m_0), \quad (16)$$

$$m = m_0 \left( 1 - \frac{p^2}{6} \cdot \frac{(kT)^2}{m_0 g(m_0)} \cdot \frac{dg(m_0)}{dm_0} \right). \quad (17)$$

Ці рівняння при даній умові показують, що сильнолеговані напівпровідникові кристали мають ознаки металів, в яких концентрація носіїв струму

(16) від температури не залежить, а хімічний потенціал з підвищенням температури зменшується. При умові коли  $y \gg 2$  функція екранування  $F(x, y) \rightarrow 1$ , тому рівняння (13) перетворюється в таке рівняння:

$$n(m^*, T) = \int_0^\infty G(x) \left( -\frac{df_0(x, m^*)}{dx} \right) dx = \quad (18)$$

$$= \frac{N_D}{1 + 2 \exp(E_D^* + m^*)} - N_A$$

Але при умові, коли параметр екранування  $y \gg 2$ , то, згідно з формулою (15), концентрація електронного газу в кристалі низька і він – невироджений. Тому маємо:

$$\int_0^\infty G(x) \left( -\frac{df_0(x, m^*)}{dx} \right) dx \cong \int_0^\infty G(x) \cdot e^{-x} dx \cdot e^{m^*} = Z(T) \cdot e^{m^*},$$

$$Z(T) = \int_0^\infty G(x) \cdot e^{-x} dx.$$

В зв'язку з цим рівняння нейтральності (13) має таку форму:

$$Z(T) \cdot e^{m^*} = \frac{N_D}{1 + 2 \exp(E_D^* + m^*)} - N_A \quad (19)$$

Це рівняння має такий аналітичний розв'язок [4, 5]:

$$m^{\bullet} = \ln \left( \frac{n(N_D, N_A, n_D)}{Z(T)} \right). \quad (20)$$

В цій формулі використані такі позначення:  
 $n(N_D, N_A, n_D) =$

$$= \frac{n_D}{4} \left( \sqrt{\left( 1 + \frac{2N_A}{n_D} \right)^2 + \frac{8(N_D - N_A)}{n_D}} - \left( 1 + \frac{2N_A}{n_D} \right) \right),$$

$$n_D = Z(T) \exp \left( -\frac{E_D}{kT} \right).$$

Для вироджених носіїв струму приведені рівняння стає неадекватним.

Загальний аналіз рівняння (19) показує, що визначений із нього хімічний потенціал (20)  $m^{\bullet}$  має максимум при деякій температурі  $T_e$ . Екстремальне значення  $m_e^{\bullet}$  та значення температури  $T_e$ , при якій приведений хімічний потенціал має максимальне значення, можна визначити з такої системи рівнянь :

$$\begin{cases} F(m^{\bullet}, T) = 0 \\ \frac{dF(m^{\bullet}, T)}{dT} = 0 \end{cases},$$

де функція  $F(m^{\bullet}, T)$  має таке значення:

$$F(m^{\bullet}, T) = Z(T) \cdot e^{m^{\bullet}} - \frac{N_D}{1 + 2 \exp \left( \frac{E_D}{kT} + m^{\bullet} \right)} + N_A = 0$$

Функціональний аналіз цієї системи трансцендентних рівнянь показує, що вона завжди має розв'язок.

Якщо параметр екранування домішкового кристала  $y \cong 2$ , то носії струму в такому кристалі, згідно з формулою (15), слабо вироджені.

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

$$= U(r, T)^j N_C(T) \int_0^{\infty} x^i \frac{E(x)^{(rj - j/2 + 3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx = U(r, T)^j N_C(T) I(i, j, m^{\bullet}, T), \quad (22)$$

де безрозмірний інтеграл  $I(i, j, m^{\bullet}, T)$  дорівнює:

$$I(i, j, m^{\bullet}, b(T)) = \int_0^{\infty} x^i \frac{E(x)^{(rj - j/2 + 3/2)}}{\left( \frac{dE(x)}{dx} \right)^{2j}} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx. \quad (23)$$

У кристалах з вузькими забороненими зонами енергії  $E_G$  закон дисперсії (9) описується непараболічною зоною Кейна:

Це сильно ускладнює розв'язок рівняння нейтральності (13), який детально описаний в роботі [5]. Цей розв'язок описується складними функціями важкими для аналізів, тому в даній роботі він не приводиться.

Приведені в даній роботі розрахунки теплових і кінетичних властивостей провідних кристалів показали що всі вони описуються таким розрахунковим функціоналом:

$$J(i, j, m^{\bullet}, T) = \int_0^{\infty} x^i u(x, T)^j G(x, T) \left( -\frac{df_0(x, m^{\bullet})}{dx} \right) dx, \quad (21)$$

з індексами  $i = 0, 1, 2; j = 0, 1, 2$ .

Цей функціонал для розрахунків теплових властивостей кристала має такі індекси:  $i = 0, j = 0$ .

Тому маємо:

$$J(0, 0, m^{\bullet}, T) = \int_0^{\infty} G(x, T) \left( -\frac{df_0(x, m^{\bullet})}{dx} \right) dx =$$

$$= n(m^{\bullet}, T) = -\frac{1}{V} \left( \frac{d\Omega}{dm^{\bullet}} \right)$$

Вище вже було показано, що термодинамічний потенціал Гіббса –

$$\Omega = -2V \int_0^{\infty} \frac{G(e)}{\left( \exp \left( \frac{e - m}{kT} \right) + 1 \right)} de = -2V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e, m) de$$

задовольняє це рівняння, а загальний розрахунковий функціонал (21) для закону дисперсії (9) має таке значення:

$$\frac{p^2}{2mm_n} = \left( e + \frac{e^2}{E_G} \right) = \left( e + b(T) \frac{e^2}{kT} \right),$$

де  $b(T) = \frac{kT}{E_G}$  – параметр непараболічності спектра.

Тому безрозмірний інтеграл  $I(i, j, m^{\bullet}, T)$  дорівнює :

$$I(i, j, m^{\bullet}, b(T)) = \int_0^{\infty} x^i \frac{(x + b(T)x^2)^{(rj - j/2 + 3/2)}}{(1 + 2b(T)x)^{2j}} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx. \quad (24)$$

В кристалах з широкою забороненою зоною енергії  $E_G$  параметр непараболічності  $b(T) = \frac{kT}{E_G} \ll 1 \rightarrow 0$ . Це означає, що в таких

кристалах закон дисперсії параболічний, а інтеграли (24) мають такі значення:

$$I(i, j, m^\bullet, b(T))_{b=0} = \left( \int_0^\infty x^i \frac{(x + b(T)x^2)^{(rj - j/2 + 3/2)}}{(1 + 2b(T)x)^{2j}} \left( -\frac{df_0}{dx} \right) dx \right)_{b=0} = F_{a(i,j)}(m^\bullet), \quad (24a)$$

де  $a(i, j) = i + rj - \frac{j}{2} + \frac{3}{2}$ . У цій формулі функція

$F_{a(i,j)}(m^\bullet)$  – це добре відомий інтеграл Фермі:

$$F_{a(i,j)}(m^\bullet) = \int_0^\infty x^{a(i,j)} \left( -\frac{df_0(x, m^\bullet)}{dx} \right) dx. \quad (25)$$

Цей інтеграл для кристалів з невиродженими носіями струму, коли їх приведений хімічний потенціал  $m^\bullet < -4$ , має таке значення:

$$F_{a(i,j)}(m^\bullet) = \Gamma(a(i, j) + 1) e^{m^\bullet}, \quad (25a)$$

де  $\Gamma(a(i, j) + 1)$  – це гамма-функція Ейлера.

У випадку сильного виродження  $m^\bullet > +4$  інтеграл Фермі дорівнює:

$$F_{a(i,j)}(m^\bullet) \cong (m^\bullet)^{a(i,j)}. \quad (25b)$$

Формули (25), (25a), (25b) дають можливість розраховувати кінетичні властивості кристала з параболічним законом дисперсії і невиродженими, або сильно виродженими носіями струму.

В кристалах з вузькою забороненою зоною енергії  $E_G$  параметр непараболічності, як правило, відповідає умові  $b(T) = \frac{kT}{E_G} < 1$ . У зв'язку з цим розкладемо за цим параметром інтеграл  $I(i, j, m^\bullet, b(T))$  в ряд Тейлора та обмежимося лінійним членом розвинення:

$$I(i, j, m^\bullet, b(T)) = I(i, j, m^\bullet) \left( 1 + \frac{1}{I(i, j, m^\bullet)} \cdot \left( \frac{dI(i, j, m^\bullet, b(T))}{db(T)} \right)_{b(T)=0} \cdot b(T) \right) + \dots =$$

$$= F_{a(i,j)}(m^\bullet) \left( 1 + (a(i, j) - i - 4j) \frac{F_{a(i,j)}(m^\bullet)}{F_{a(i,j)}(m^\bullet)} \cdot b(T) \right) = F_{a(i,j)}(m^\bullet) (1 + \Delta(i, j, m^\bullet) \cdot b(T))$$

Якщо у цій формулі  $(a(i, j) - i - 4j) \frac{F_{a(i,j)}(m^\bullet)}{F_{a(i,j)}(m^\bullet)} \cdot b(T) = \Delta(i, j, m^\bullet) \cdot b(T) < 1$ ,

то її можна записати у більш зручній формі для аналізу:

$$I(i, j, m^\bullet, b(T)) \cong F_{a(i,j)}(m^\bullet) \exp(\Delta(i, j, m^\bullet) \cdot b(T)). \quad (26)$$

Ця формула, згідно з розрахунковим функціоналом (21), дає можливість аналізувати і розраховувати всю множину теплових і кінетичних властивостей провідних кристалів із законом дисперсії Кейна для частинок газу носіїв струму.

В кристалах з широкою забороненою зоною енергії  $E_G$  параметр непараболічності, як правило, відповідає умові  $b(T) = \frac{kT}{E_G} \ll 1 \rightarrow 0$ . У зв'язку з цим маємо:

$$I(i, j, m^\bullet, b(T)) \cong F_{a(i,j)}(m^\bullet) \exp(0) = F_{a(i,j)}(m^\bullet). \quad (26a)$$

Ця формула означає, що в ізотропних кристалах з

широкою забороненою зоною  $E_G$  закон дисперсії носіїв струму параболічний, а всі множини теплових і кінетичних властивостей кристала описуються формулою (26a), тобто відповідним інтегралом Фермі.

В цитованій роботі [5] показано, що реальні напівпровідникові кристали володіють фундаментальними характеристиками  $m_k^\bullet(Di, m_n, T)$  та  $n_k^\bullet(Di, m_n, T)$ , які залежать від природи кристала і не залежать від концентрації домішкових атомів у ньому. Ці характеристики можна визначити за такими інтегральними рівняннями:

$$\int_0^\infty g(x, T) \left( -\frac{df_0(x, m_k^\bullet)}{dx} \right) dx = \frac{y_0^2}{4Di} \left( \frac{m_n}{T} \right)^{\frac{1}{2}},$$

$$\int_0^\infty G(x, T) \left( -\frac{df_0(x, m_k^\bullet)}{dx} \right) dx = n_k(Di, m_n, T).$$



Для закону дисперсії Кейна в цій формулі величина  $G(x, T)$  дорівнює  $G(x, T) = (x + b(T)x^2)^{\frac{3}{2}}$ , а  $g(x, T) = \frac{dG(x, T)}{dx}$ ,  $y_0 = 35.342$ ,  $b(T) = \frac{kT}{E_G}$ ;

$f_0(m^*, x)$  – відома функція Фермі-Дірака,  $Di$  – діелектрична постійна кристала

Критичні значення приведених хімічних потенціалів  $m_k^*(Di, m_n, T)$  і концентрацій  $n_k(Di, m_n, T)$  описують умову точного перетворення напівпровідникового кристала в кристал металічного типу. Тобто, якщо для кристала виконується умова  $m^* < m_k^*(Di, m_n, T)$ ,  $n(m^*T) < n_k(Di, m_n, T)$ , то це кристал напівпровідникового типу, а при умові  $m^* > m_k^*(Di, m_n, T)$ ,  $n(m^*T) > n_k(Di, m_n, T)$  даний кристал має металічні властивості.

В кристалах металів концентрація носіїв струму від температури не залежить і вони сильно

вироджені, а в напівпровідникових кристалах вони слабо вироджені ( $-4 < m^* < +1,2$ ), або невироджені ( $m^* < -4$ ), їх концентрація інтенсивно залежить від температури а хімічний потенціал в своїй температурній залежності має максимум. Цей максимум показує, що в напівпровідникових кристалах існують електронні переходи із донорних рівнів в зону провідності тому концентрація електронів зростає з підвищенням температури, а за допомогою цього екстремуму можна визначити концентрації домішкових атомів в кристалі та енергії іонізації донорів.

**Буджак Я.С.** – професор, д.ф.-м.н.;

**Вацлавски Т.** – ад'юнкт, доктор філософії з фізики.

- [1] J.S. Budjak, Physics and Chemistry of Solid State 18(1), 7 (2017) (doi: 10.15330/pcss.18.1.7-14).
- [2] Ya.S. Budzhak, T. Waclawski, Physics and Chemistry of Solid State 19(2), 134 (2018) (doi: 10.15330/pcss.19.2.134-138).
- [3] Ya.S. Budzhak, T. Waclawski, Physics and Chemistry of Solid State 19(4), 303 (2018) (doi: 10.15330/pcss.19.4.303-306).
- [4] Ya.S. Budzhak, L.O. Vasilechko, Foundations of statistical theory of thermal and kinetic properties of semiconductor crystals (Liga-Pres, Lviv, 2016).
- [5] Ya.S. Budzhak, A.O. Druzhinin, T. Waclawski, Modern Statistical Methods of Investigations of Properties of Crystals as Micro- and Nanoelectronics Materials (Publishing House of Lviv Polytechnic, Lviv, 2018).

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

## On the Question of the Problems of Statistical Calculations of the Conducting Crystals Thermodynamic and Kinetic Properties

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine, e-mail: [jabudjak@ukr.net](mailto:jabudjak@ukr.net)

<sup>2</sup>Krakow Polytechnic, Krakow, Poland, e-mail: [tadeuszwaclawski00@gmail.com](mailto:tadeuszwaclawski00@gmail.com)

This paper presents an elementary model of a crystal and its thermodynamic equilibrium state. It was shown that the thermodynamic characteristics of the crystal at this state are described by the Gibbs grand thermodynamic potential. If the crystal is removed away from the equilibrium state, then in this state it will be described by the set of kinetic properties, and these properties are statistically calculated with the use of the non-equilibrium Gibbs grand thermodynamic potential. Crystals' thermodynamic and kinetic properties have analytical dependence on the current carriers dispersion law and chemical potential of these carriers. In this work, it was shown that the determination of the dispersion law and chemical potential – these are complicated problems of statistical and kinetic theories of crystals' properties.

**Keywords:** Gibbs potential, dispersion law, chemical potential, drift force.