

УДК 533.1, 549.9, 53:51

Елементи теорії термодинамічних та кінетичних властивостей кристалів

Я.С.Буджак¹, Д.М.Фреїк², Л.І.Никируй², Л.Й.Межиловська²

¹Державний університет "Львівська політехніка"
79005 м.Львів-13, вул.С.Бандери, 12

²Фізико-хімічний інститут при Прикарпатському університеті ім. В.Стефаника,
76025 м Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57

В роботі 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 неквадруючому магнітному полі.

Ключові слова: термодинамічні потенціали, ентропія, статистична сума, час релаксації.

Стаття постуила до редакції 27.01.2000; прийнята до друку 23.03.2000.

1. Кристал складається із складних структурних частинок, які утворюють кристалічну ґратку з певною симетрією. Точки розташування структурних частинок в кристалі називаються вузлами ґратки, а простір між вузлами називається міжвузловиною.

Структурними частинками кристала можуть бути атоми, іони або молекули. Між цими частинками існує хімічний зв'язок, який утримує ці частинки у вузлах кристалічної ґратки.

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

В елементарній класичній теорії газ носіїв зарядів в стані термодинамічної рівноваги кристала вважається ідеальним

газом і до нього застосовуються закони, які справедливі для ідеального газу.

В.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, а напрямки цих коливань хаотично змінюються. Тому кристал, як деяка термодинамічна система, складається з двох підсистем частинок. Одна підсистема – це газ носіїв заряду, друга підсистема – це сукупність структурних частинок, які гармонійно і хаотично коливаються біля вузлів кристалічної ґратки.

Ці дві підсистеми слабо взаємодіють між собою. Одна із цих підсистем – це сукупність важких структурних частинок кристала, яка еквівалентна $3N$ сукупності гармонійних осциляторів; друга – це газ носіїв зарядів (фермі-газ).

Сукупність гармонійних осциляторів - це система із заданим числом частинок, тому в стані термодинамічної рівноваги вона

описується канонічним розподілом Гіббса. Така система еквівалентна бозе-газу фононів і описується розподілом Бозе-Ейнштейна.

Система частинок носіїв зарядів в кристалах – це фермі-газ, або газ носіїв зарядів, який в стані термодинамічної рівноваги описується розподілом Фермі-Дірака.

Кристал в цілому характеризується статистико-термодинамічними функціями та рядом кінетичних властивостей.

2. Статистико-термодинамічні функції характеризують термодинамічні величини кристала. Найбільший інтерес для статистичної термодинаміки кристалів має переважно теплоємність. Цю величину можна виміряти з великою точністю, так що є великий запас даних для порівняння теорії з експериментом. Теплоємність тісно пов'язана також з внутрішньою енергією кристала, яка відіграє велику роль в статистичній механіці. Накінець, вимірювання теплоємності сприяли створенню сучасної фізики, бо експериментальні результати не піддавались поясненням за допомогою законів класичної фізики і необхідно було ввести квантування рівнів енергії.

До термодинамічно-статистичних

функцій кристала відносяться внутрішня енергія кристала U , вільна енергія Гельмгольца F , ентальпія H , термодинамічний потенціал Гіббса G та ентропія S .

В прийнятій моделі кристала термодинамічно-статистичні функції адитивно складаються з відповідних функцій для кристалічної ґратки і функцій фермі-газу. Всі ці функції, крім ентропії, часто називають термодинамічними потенціалами.

Всі термодинамічні потенціали, ентропія та теплоємність кристалічної ґратки C_V розраховуються за допомогою так званої статистичної суми Z_k такими співвідношеннями:

$$U = kT^2 \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right)_V; \quad (1)$$

$$F = -kT \ln Z; \quad (2)$$

$$\Omega = kT \left[\left(\frac{d \ln Z}{d \ln V} \right)_T - \ln Z \right]; \quad (3)$$

$$H = kT \left[\left(\frac{d \ln Z}{d \ln V} \right)_T + \left(\frac{d \ln Z}{d \ln T} \right)_V \right]; \quad (4)$$

$$S = k \left[\ln Z + T \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right)_V \right]; \quad (5)$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V = kT \left[2 \cdot \left(\frac{d \ln Z}{dT} \right)_V + T \left(\frac{d^2 \ln Z}{dT^2} \right)_V \right]. \quad (6)$$

Статистична сума для кристалів має таке значення [1]

$$Z = \exp \left(-\frac{E_0}{kT} \right) \prod_j^{3N} \left(1 - \exp \left(-\frac{j h \nu_j}{kT} \right) \right)^{-1}, \quad (7)$$

В цій формулі ν_j – частота моди (частота j -того квантового осцилятора), а E_0 дорівнює

$$E_0 = \sum_{j=0}^{3N} \frac{h \nu_j}{2}$$

і називається енергією нульових коливань.

Статистична сума (7) в моделі Дебая для гармонійно коливного кристала приводить до такого значення теплоємності кристалічної ґратки

$$C_{Vk} = 3NkD_C \frac{\theta_D}{T},$$

де N – число структурних частинок в кристалі, $D_C(\theta_D/T)$ – відома функція Дебая, θ_D – характеристична температура Дебая.

Якщо вважати, що газ носіїв зарядів – це канонічний ансамбль n квантових частинок, то його статистична сума дорівнює

$$Z = V^n N_C(T)^n, \quad (8)$$

$$\text{де } N_C(T) = \int_0^{\infty} g(\epsilon) \exp \left(-\frac{\epsilon}{kT} \right) d\epsilon, \quad (8a)$$

а $g(\epsilon)$ – це густина енергетичних рівнів

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{h^3} \oint \frac{dS}{|\nabla_p \varepsilon_p|}. \quad (9)$$

В цій формулі поверхневий інтеграл береться по поверхні постійної енергії, яка задається законом дисперсії носіїв зарядів

$$\varepsilon_p = \varepsilon(\vec{p}). \quad (10)$$

Тоді для такого ансамблю частинок маємо

$$U_\theta = n \frac{\int_0^\infty \varepsilon g(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon}{\int_0^\infty g(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{kT}\right) d\varepsilon} = nkT^2 \left(\frac{d \ln N_C(T)}{dT} \right). \quad (11)$$

Враховуючи можливість симетрії закону дисперсії (10), а зокрема, що $\varepsilon(\vec{p})$ є парна і періодична функція вектора квазіімпульсу \vec{p} , легко можна оцінити значення $g(\varepsilon)$ (9) та $N_C(T)$ (8.а). Ці оцінки показують, що

$$N_C(T) \sim T^{3/2}. \quad (12)$$

В зв'язку з цим

$$U_\theta = \frac{3}{2} nkT; \quad C_{V\theta} = \left(\frac{dU}{dT} \right) = \frac{3}{2} nk. \quad (13)$$

Загальна теплоємність кристала дорівнює

$$C_{V3} = C_V + C_{V\theta} = 3Nk \left[D_C \frac{\theta_D}{T} + \frac{n}{2N} \right]. \quad (14)$$

В кристалах металів при кімнатних температурах функція Дебая $D_C(\theta_D/T) \sim 1$. Тому

$$C_{V3} = 3Nk \left[1 + \frac{n}{2N} \right]. \quad (15)$$

Але в металах $n \approx N$. Отже

$$C_{V3} = \frac{9Nk}{2}. \quad (16)$$

Цей результат різко суперечить законові Дюлонга і Пті, згідно з яким теплоємність для всіх хімічно простих речовин у кристалічному стані при порівняно високих температурах дорівнює

$$C_V = 3Nk \quad (17)$$

Цей закон означає, що носії зарядів ніякого внеску в теплоємність не вносять. Таке розходження між теоретичними і експериментальними даними в рамках законів класичної фізики пояснити

неможливо. Отже виходить, що коли не враховувати теплоємність газу носіїв зарядів, то теоретична модель теплоємності Дебая дуже добре описує теплоємність кристалів в широкому температурному інтервалі. Для цього потрібно знати

статистичну суму кристалічної ґратки Z (6).

Виявилось, що причиною розходжень між теоретичними і експериментальними значеннями теплоємності було невірне припущення про те, що газ носіїв зарядів в кристалі – це канонічний ансамбль з постійним числом квантових частинок. Це не так. Бо для великої кількості напівпровідникових кристалів концентрація носіїв зарядів сильно залежить від температури. Тому такий газ треба вважати великим канонічним ансамблем 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.

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

$$Z_{pe} = \prod_i \{1 \pm \exp[(\mu + \Delta\varepsilon_i - \varepsilon_i)/kT]\}^{\pm 1}. \quad (18)$$

В цій формулі \vec{k} – хвильовий вектор носія заряду, який відіграє роль квантового числа, $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon(\vec{k})$ – закон дисперсії носіїв зарядів, а $\Delta\varepsilon_i$ – це деяка зміна енергії однієї частинки під дією тих збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги; у

відсутності ж таких збурень $\Delta\varepsilon_i = 0$.
Значення $\Delta\varepsilon_i$ розраховане в роботах [2-12].
Такий ансамбль характеризується

великим термодинамічним потенціалом Гіббса:

$$\Omega = -kT \ln Z_{pe} = -2kT \sum_{\bar{k}} \ln \{1 + \exp[(\mu + \Delta\varepsilon_{\bar{k}} - \varepsilon_{\bar{k}})/kT]\}. \quad (19)$$

Загальна кількість частинок N цього ансамблю, його внутрішня енергія U , вільна енергія F та ентропія S мають такі значення:

$$N = -\left(\frac{d\Omega}{d\mu}\right)_T = 2\sum_{\bar{k}} f_{\bar{k}}; \quad (20)$$

$$U = \sum_{\bar{k}} (\varepsilon_{\bar{k}} - \Delta\varepsilon_{\bar{k}}) f_{\bar{k}} \approx \sum_{\bar{k}} \varepsilon_{\bar{k}} f_{\bar{k}}; \quad (21)$$

$$F = N\mu + \Omega; \quad (22)$$

$$S = -\left(\frac{d\Omega}{dT}\right)_\mu = \frac{U-F}{T} = -2k\sum_{\bar{k}} [f_{\bar{k}} \ln f_{\bar{k}} + (1-f_{\bar{k}}) \ln(1-f_{\bar{k}})]. \quad (23)$$

Тут $f_{\bar{k}}$ – одночастинкова нерівноважна функція розподілу на якій ґрунтується нерівноважна статистика газу носіїв зарядів. Вона описується такою формулою

$$f_{\bar{k}} = \{\exp[(\varepsilon_{\bar{k}} - \mu - \Delta\varepsilon_{\bar{k}})/kT] + 1\}^{-1}. \quad (24)$$

Із формули (6) видно, що ентропія нерівноважного газу відповідає відомим термодинамічним відношенням, яким відповідає і 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

$$\frac{dU}{dt} = -\text{div}\vec{q} + \vec{j}\vec{E}, \quad (25)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left(\vec{j}\vec{E} - \frac{\vec{q}\nabla_r}{T} \right), \quad (26)$$

де \vec{j} , \vec{q} – це вектори густини струму та теплового потоку.

Якщо для розрахунку похідної (dS/dt) взяти значення ентропії за формулою (26) то вона дорівнює

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \left(2ze\sum_{\bar{k}} \vec{v}_{\bar{k}} f_{\bar{k}} \vec{E} - 2\sum_{\bar{k}} (\varepsilon_{\bar{k}} - \mu) \vec{v}_{\bar{k}} f_{\bar{k}} \nabla_r / T \right). \quad (27)$$

Порівнюючи цю формулу з формулою (26), яка описує другий закон термодинаміки, приходимо до висновку, що вектори \vec{j} і \vec{q} мають такі значення

$$\vec{j} = 2ze\sum_{\bar{k}} \vec{v}_{\bar{k}} f_{\bar{k}}, \quad (28)$$

$$\vec{q} = 2\sum_{\bar{k}} (\varepsilon_{\bar{k}} - \mu) \vec{v}_{\bar{k}} f_{\bar{k}}, \quad (29)$$

де z – знак носія заряду.

Рівняння (28) і (29) відповідно називають узагальненими рівняннями електропровідності та теплопровідності.

В омичній області провідності кристала відхилення його енергетичного стану від стану термодинамічної рівноваги невелике. Тому в статистичних розрахунках для нерівноважної функції розподілу (24) можна використовувати наближення

$$f_k = f_0 + \Delta \varepsilon_k \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) + \dots, \quad (30)$$

де f_0 – рівноважна функція розподілу Фермі-Дірака.

Далі у всіх розрахункових формулах використовуємо формалізм переходу від сумування по вектору \vec{k} до інтегрування за формулою

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

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

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

$$n = \int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left(\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon; \quad (31)$$

$$U = n \left(\langle \varepsilon \rangle^{(0)} - \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \right); \quad (32)$$

$$F = n \left(\mu - \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)} \right); \quad (33)$$

$$\Omega = -n \left\langle \int_0^{\varepsilon} \frac{G(\varepsilon) d\varepsilon}{G(\varepsilon)} \right\rangle^{(0)}; \quad (34)$$

$$S = \frac{U - F}{T} = n \frac{\langle \varepsilon \rangle^{(0)} - \mu}{T} = kn \langle 1 \rangle^{(1)}; \quad (35)$$

$$\vec{j} = en \left(S_{ij}^{(0)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(0)}(\vec{B}) \right) \vec{E} - en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(S_{ij}^{(1)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(1)}(\vec{B}) \right) \nabla T; \quad (36)$$

$$\vec{q} = en \left(\frac{k}{ze} \right) T \left(S_{ij}^{(1)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(1)}(\vec{B}) \right) \vec{E} - en \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \left(S_{ij}^{(2)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(2)}(\vec{B}) \right) \nabla T. \quad (37)$$

\vec{E} – вектор напруженості електричного поля, ∇T – градієнт температури.

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

$$\langle F \rangle^{(b)} = \frac{\int_0^{\infty} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{kT} \right)^{(b)} G(\varepsilon) F(\varepsilon) \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} G(\varepsilon) \left(-\frac{df_0}{d\varepsilon} \right) d\varepsilon}, \quad (38)$$

$$G(\varepsilon) = \int_0^{\varepsilon} g(\varepsilon) d\varepsilon; \quad g(\varepsilon) = \frac{2}{h^3} \int \frac{dS}{|\nabla_p \varepsilon_p|}. \quad (38a)$$

Тут $g(\varepsilon)$ – густина енергетичних станів, а поверхневий інтеграл, який входить в формулу (38a), береться по замкнутій енергетичній поверхні, яка задається законом дисперсії

$$\varepsilon_p = \varepsilon(\vec{p}), \quad (39)$$

де \vec{p} – квазіімпульс носія заряду.

Отже, з точністю до квадратичних членів по збуренню, яке виводить газ носіїв струму із стану термодинамічної рівноваги, його 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, 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.

При цих самих умовах вектори \vec{j} і \vec{q} описуються такими узагальненими рівняннями теплопровідності та електропровідності

$$\vec{j} = en \left(S_{ij}^{(0)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(0)}(\vec{B}) \right) \vec{E} - en \left(\frac{k}{ze} \right) \left(S_{ij}^{(1)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(1)}(\vec{B}) \right) \nabla T, \quad (40)$$

$$\vec{q} = en \left(\frac{k}{ze} \right) T \left(S_{ij}^{(1)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(1)}(\vec{B}) \right) \vec{E} - en \left(\frac{k}{e} \right)^2 T \left(S_{ij}^{(2)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(2)}(\vec{B}) \right) \nabla T. \quad (41)$$

В цих формулах \vec{E} – вектор напруженості електричного поля, \vec{B} – вектор магнітної індукції, ∇T – градієнт температури, всі інші позначення загальноуживані.

В рівняннях (40) і (41) величини $(S_{ij}^{(b)}(\vec{B}))$ та $(A_{ij}^{(b)}(\vec{B}))$ це відповідно

симетричні та антисиметричні тензори другого рангу, компоненти яких описуються такими формулами

$$S_{ij}^{(b)}(\vec{B}) = \left\langle \left\langle U_{ij}^{(s)}(\vec{B}) \right\rangle_s \right\rangle^{(b)}, \quad (42)$$

$$A_{ij}^{(b)}(\vec{B}) = \left\langle \left\langle U_{ij}^{(a)}(\vec{B}) \right\rangle_s \right\rangle^{(b)}. \quad (42a)$$

Тут $\langle U_{ij}^{(s,a)}(\vec{B}) \rangle_s$ – це усереднений по поверхні постійної енергії, при наявності магнітного поля, мікроскопічний тензор

$U_{ij}^{(s,a)}(\vec{B})$, який має розмірність рухливості і через посередництво якого механізми розсіювання впливають на кінетичні властивості кристалів

$$\langle U_{ij}^{(s,a)}(\vec{B}) \rangle_s = \oint \frac{U_{ij}^{(s,a)}(\vec{B}) dS}{|\nabla_p \epsilon_p|} / \oint \frac{dS}{|\nabla_p \epsilon_p|}. \quad (43)$$

Цей тензор має різні значення для однодолинних та багатодолинних кристалів.

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

$$\langle U_{ik}(\vec{B}) \rangle_s = \langle \frac{U_i \delta_{ik} + U_1 U_2 U_3 B_i B_k}{\delta(\vec{B})} \rangle_s; \quad (44)$$

$$\langle U_{ik}^{(a)}(\vec{B}) \rangle_s = \langle \frac{z U_i U_k \delta_{ik1} B_1}{\delta(\vec{B})} \rangle_s; \quad (45)$$

$$\delta(\vec{B}) = 1 + B_1^2 U_2 U_3 + B_2^2 U_1 U_3 + B_3^2 U_1 U_2. \quad (45a)$$

В 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 (44), (45) описуються такими формулами:

$$\langle U_{ik}^{(s)}(\vec{B}) \rangle_s = \frac{\gamma}{3} \langle \frac{U_1 + U_2 + U_3}{\delta(\vec{B})} \rangle_s \delta_{ik} + \gamma \langle \frac{U_1 U_2 U_3}{\delta(\vec{B})} \rangle_s B_i B_k, \quad (46)$$

$$\langle U_{ik}^{(a)}(\vec{B}) \rangle_s = Z \frac{\gamma}{3} \langle \frac{U_1 + U_2 + U_3}{\delta(\vec{B})} \rangle_s \delta_{ik} B_1, \quad (47)$$

де γ – кількість енергетичних долин в зоні Бріллюена.

Формули (19)-(23) описують термодинамічні властивості фермі-газу в

кристалах, а тензори $(S_{ij}^{(b)}(\vec{B}))$ та

$(A_{ij}^{(b)}(\vec{B}))$ разом з оберненим тензором,

який розраховується за правилами тензорної алгебри [6],

$$\left(S_{ij}^{(0)}(\vec{B}) + A_{ij}^{(0)}(\vec{B}) \right)^{-1} = \left(s_{ij}(\vec{B}) + a_{ij}(\vec{B}) \right) \quad (48)$$

описують всі кінетичні властивості кристалів за допомогою так званих формул зв'язку [4]:

$$(\rho_{ik}(\vec{B})) = \frac{1}{en} (s_{ik}(\vec{B})); \quad (49)$$

$$(R_{ik}(\vec{B})) = (R_{ik} \delta_{ikl} B_l) = \frac{1}{en} (a_{ik}(\vec{B})); \quad (50)$$

$$(\alpha_{ik}(\vec{B})) = \frac{k}{ze} \left(s_{il} S_{lk}^{(1)}(\vec{B}) + a_{il} A_{lk}^{(1)}(\vec{B}) \right); \quad (51)$$

$$(N_{ik}(\vec{B})) = N_{ik} \delta_{ikl} B_l = \frac{k}{ze} \left(s_{il}(\vec{B}) \cdot A_{lk}^{(1)}(\vec{B}) + a_{il}(\vec{B}) \cdot S_{lk}^{(1)}(\vec{B}) \right); \quad (52)$$

$$\begin{aligned} (\chi_{ik}(\vec{B})) = en \left(\frac{k}{e} \right)^2 & T (S_{ik}^{(2)}(\vec{B}) - S_{il}^{(1)}(\vec{B}) s_{lm}(\vec{B}) S_{mk}^{(1)}(\vec{B}) - \\ & - S_{il}^{(1)}(\vec{B}) a_{lm}(\vec{B}) A_{mk}^{(1)}(\vec{B}) - A_{il}^{(1)}(\vec{B}) s_{lm}(\vec{B}) A_{mk}^{(1)}(\vec{B}) - \\ & - A_{il}^{(1)}(\vec{B}) a_{lm}(\vec{B}) S_{ml}^{(1)}(\vec{B})). \end{aligned} \quad (53)$$

В цих формулах, які мають місце в омичній області провідності та в некантуючому магнітному полі з індукцією \vec{B} , $(\rho_{ik}(\vec{B}))$ – тензор питомого опору, $(R_{ik}(\vec{B}))$ – тензор ефекта Холла, $(\alpha_{ik}(\vec{B}))$ – тензор ефекта Зеєбека, $(N_{ik}(\vec{B}))$ – тензор поперечного ефекта Нернста-Етінгсгаузена, $(\chi_{ik}(\vec{B}))$ – тензор теплопровідності носіїв зарядів, а $R_{ik}(\vec{B})$ та $N_{ik}(\vec{B})$ – це коефіцієнти ефекта Холла та поперечного ефекта Нернста-

Етінгсгаузена.

Отже, природа різних властивостей кристала залежить від статистичної суми Z (6), від густини енергетичних рівнів $g(\epsilon)$, та від тензора розсіювання (28) $\langle U_{ij}^{(s,a)}(\vec{B}) \rangle_s$, які є функціями таких компонент

$$U_i = \frac{\epsilon \tau_i}{P_i} \cdot \frac{d\epsilon}{dP_i}. \quad (54)$$

В цій формулі τ_i – це компоненти діагонального тензора, що має розмірність часу, які розраховуються за формулою [7]

$$\frac{1}{\tau} = \int \frac{P_i - P'_i}{P_i} \times W(\vec{P}, \vec{P}') dV_{P'} = \oint \frac{P_i - P'_i}{P_i} \times \omega(\vec{P}, \vec{P}') \frac{dS'}{|V_P \epsilon_P|}, \quad (55)$$

де $\omega(\vec{P}, \vec{P}') = \int_0^\epsilon W(\vec{P}, \vec{P}') d\epsilon$,

а $W(\vec{P}, \vec{P}')$ – це квантово-механічна ймовірність розсіювання. Тому розрахунок

цих величин – це квантово-механічні проблеми фізики твердого тіла.

- [1] К.Зеегер, *Физика полупроводников*, Мир, М. (1977).
- [2] Я.С.Буджак, Исследование явлений переноса в полупроводниках со сложным зонным спектром, *Автореферат докт. диссертации*, Ленинград (1985).
- [3] Я.С.Буджак, Термодинамические методы в исследовании кинетических свойств полупроводников // 4-ая всесоюзная конференция "Термодинамика и материаловедение полупроводников", тезисы докладов, ч.1, сс.56-57 (1989).
- [4] J.S.Budjak, New approach in the Kinetic Theory Of Properties. // *Statistical Physics and Phase Transitions. Phys. in Ukraine*, Inter. Conference, pp. 22-27 (1993).
- [5] J.S.Budjak, A.I.Rarenko Kinetic theory of Seebeck effect in crystals // *Journal of thermoelectricity*, 3 pp. 40-47 (1998).
- [6] Буджак Я.С, Новий метод в теорії кінетичних властивостей криоталів // *Деп. в ДНТБ України 10.05.95, №1059* (1995).
- [7] Я.С.Буджак, О.В. Стахів, С.П. Новосядлий, Термодинамічні потенціали та кінетичні властивості актуальних кристалів твердотілої електроніки // *Вісник ДУ "Львівська політехніка"*, 297, сс.25-34 (1995).
- [8] Я.С.Буджак, Нова концепція в теорії кінетичних властивостей кристалів // *Вісник ДУ "Львівська політехніка"*, 325, сс.28-37 (1998).
- [9] J.S.Budjak, Non-equilibrium elektron gas in crystals and their kinetic properties // *Physical problems in material science of semiconductors*. Chernivtsi. September, pp. 167-168 (1997).
- [10] J.S.Budjak, Kinetic effects in crystals // *Physical problems in material science of semiconductors*. Chernivtsi. September, pp. 128 (1999).
- [11] Я.С.Буджак, Електронний транспорт та кінетичні ефекти в кристалах // *Міжнародна школа-конференція з актуальних питань фізики напівпровідників*, Дрогобич, сс. 60 (1999).
- [12] Я.С.Буджак, Термодинамічні потенціали нерівноважного електронного газу в кристалах та їх кінетичні властивості // *Деп. в ДНТБ України 22.03.99, №615* (1999).

Elements of theory of the thermodynamics and kinetics properties of the crystals

J.S.Budjak¹, D.M.Freik², L.I.Nykyruy², L.Y.Mezhylovska²

¹State University "Lvivska Polytehnika", 79005, Lviv, Bandera str., 12

²Physics and chemistry institute at the Precarpathian University named by V.Stefanyk, 76025, Ivano-Frankivsk, Shevchenko str., 57

The computation of the important thermodynamics and kinetics properties of crystals with arbitrary carrier scattering and laws of dispersion both at the ohmic and nonquantum magnetic fields are substantiated.