

Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, Т.К. Вацлавський

## Важливі теплові і кінетичні властивості кристалів та їх розрахунки за допомогою потенціалів Гіббса

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна, 79013, e-mail: jabudjak@ukr.net

В даній роботі розраховані важливі теплові і кінетичні характеристики кристалів. Показано, що в стані термодинамічної рівноваги теплові властивості кристалів аддитивно складаються із теплових властивостей кристалічної ґратки і газу вільних носіїв зарядів в кристалі. Ці теплоти повністю описуються відповідними потенціалами Гіббса. У роботі також показано, що коли в провідному кристалі створити електричне поле з напруженістю  $\vec{E}$ , та градієнт температури  $\nabla T$  і помістити цей кристал в магнітне поле з вектором індукції  $\vec{B}$ , то в ньому виникають процеси перенесення електрики і теплоти, які описуються відомими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності. Тензори і скалярні коефіцієнти, які входять в склад цих рівнянь, це – кінетичні властивості кристалів. Вони описують природу їх актуальних властивостей і мають широке прагматичне застосування в сучасній твердотілій електроніці.

**Ключові слова:** потенціал Гіббса, хімічний потенціал, ентропія системи, рівняння нейтральності.

Стаття поступила до редакції 04.06.2019; прийнята до друку 15.06.2019.

### I. Елементарна модель кристала. Статистична сума для кристала

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

В кристалі можуть існувати вільні носії заряду, які в стані термодинамічної рівноваги хаотично рухаються у міжвузлях ґратки. У напівпровідникових кристалах вільними носіями заряду 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. В елементарній класичній теорії газ носіїв зарядів в стані термодинамічної рівноваги кристала вважається ідеальним газом, і до нього застосовуються ті ж закони, що й для ідеального газу.

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. В такому випадку велика статистична сума кристала  $\Xi_k$  відповідає умові мультиплікативності статистичної суми структурних частинок кристала  $\Xi_N$  та статистичної суми газу носіїв зарядів  $\Xi_n$ . Тобто  $\Xi_k = \Xi_N \Xi_n$ .

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

На основі такої моделі кристала розрахуємо його статистичну суму  $\Xi_k$ , яка дає можливість визначити всі його термодинамічні властивості.

Для описаної моделі кристала його велика статистична сума  $\Xi_k$  дорівнює добутку статистичної суми газу носіїв зарядів в кристалі  $\Xi_n$  та статистичної суми системи структурних частинок  $\Xi_N$ ; отже маємо  $\Xi_k = \Xi_N \cdot \Xi_n$ .

В статистичній теорії властивостей кристалів [1-5] показано, що теплові характеристики великих термодинамічних систем виражаються через посередництво логарифма великої статистичної суми. Але логарифм  $\ln \Xi_k = \ln \Xi_n + \ln \Xi_N$ . Це фізично означає, що теплові властивості кристала аддитивно складаються із теплових характеристик кристалічної ґратки і теплових характеристик газу носіїв зарядів.

Системи в стані термодинамічної рівноваги характеризуються термодинамічними функціями (або термодинамічними потенціалами), які мають явну залежність від певних незалежних природних змінних. Тобто, термодинамічні функції, як математичні функції, характеризують певні матеріальні властивості системи в стані термодинамічної рівноваги.

До важливих термодинамічних функцій, як

матеріальних властивостей системи, відносяться:

1. внутрішня енергія системи  $U$ .
2. тепла функція, або ентальпія  $H$ ,
3. вільна енергія Гельмгольца  $F$ ,
4. термодинамічний потенціал (або вільна енергія Гіббса)  $G$ ,
5. великий термодинамічний потенціал Гіббса  $\Omega$ ,
6. ентропія  $S$ ,
7. питома теплоємність  $C_V$ .

Ці функції є явними функціями певних параметрів системи, відповідають певним математичним відношенням і володіють такими повними диференціалами:

$$\begin{aligned}
 1. \quad & U = U(S, V, N), & U = F + TS, & U = H - PV, & dU = TdS - PdV + m dN, \\
 2. \quad & H = H(S, P, N), & H = U + PV, & & dH = TdS + VdP + m dN, \\
 3. \quad & F = F(T, V, N), & F = U - TS, & & dF = -SdT - PdV + m dN, \\
 4. \quad & G = G(T, P, N), & G = F + PV = mN, & & dG = -SdT + VdP + m dN, \\
 5. \quad & \Omega = \Omega(T, V, m), & \Omega = F - G = -PV, & & d\Omega = -SdT - VdP - Ndm, \\
 6. \quad & S = S(U, V, N), & S = \frac{(U - F)}{T}, & & dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{m}{T}dN, \\
 7. \quad & C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V.
 \end{aligned} \tag{1}$$

У цих формулах використані позначення:  $V$  – об’єм системи;  $P$  – тиск у цьому об’ємі;  $m$  – хімічний потенціал частинок, які існують в даному об’ємі.

Ці термодинамічні функції, які описують матеріальні властивості системи в стані термодинамічної рівноваги, розраховуються в статистичній теорії теплових та кінетичних властивостей реальних систем, які складаються з величезної кількості мікрочастинок. Для такої сукупності  $N$  мікрочастинок, в границі великих чисел  $N$ , діє велика центральна гранична теорема великих чисел, яка показує, що в таких системах діють статистичні закони природи, які ґрунтуються на математичній теорії імовірності.

Термодинамічні потенціали (термодинамічні функції) – це функції незалежних макропараметрів системи, які повністю описують її стан. До таких функцій належать внутрішня енергія  $U$ , тепла функція, або ентальпія  $H$ , вільна енергія ал Гельмгольца  $F$ , термодинамічний потенціал (або вільна енергія) Гіббса  $G$ , великий термодинамічний потенціал Гіббса  $\Omega$ , ентропія  $S$ , питома теплоємність  $C_V$ . За допомогою термодинамічних (потенціалів) функцій можна обчислити всі макрохарактеристики системи та з’ясувати, як

перебігають фізико-хімічні процеси в ній. Крім того, за допомогою термодинамічних (потенціалів) функцій можна сформулювати умови рівноваги термодинамічних систем. До цих умов належать умови максимуму ентропії системи, мінімуму вільної енергії та мінімуму потенціалу Гіббса. Для описання системи із змінною кількістю частинок вводять ще хімічний потенціал  $\mu$  – величину, яка визначає зміну енергії системи при збільшенні кількості частинок у системі на одиницю.

Внутрішня енергія  $U$  – енергія термодинамічної системи, яка є функцією її стану. У неї входять всі види енергії всіх частинок системи. В стані термодинамічної рівноваги внутрішня енергія  $U$  – це повний запас теплової енергії в системі.

Ентальпія  $H$  – функція стану системи, яка характеризує зміну теплової енергії  $dQ$  системи при ізобаричних процесах (процесах, що перебігають за постійного тиску). За таких умов  $dH = dQ$ .

Вільна енергія системи  $F$  визначає величину роботи  $dA$ , яку система може виконати при ізотермічних зворотних процесах проти зовнішніх сил. Ця робота дорівнює зміні вільної енергії, взятій із протилежним знаком,  $dA = -dF$ .

Термодинамічний потенціал Гіббса  $G$  – функція стану термодинамічної системи, яка характеризує

ізобарно-ізотермічні оборотні та необоротні процеси в ній. Під час зворотних процесів термодинамічний потенціал Гіббса залишається сталим, а під час незворотних – зменшується.

Великий термодинамічний потенціал Гіббса  $\Omega$  характеризує тиски, які створюють частинки в термодинамічній системі

Ентропія  $S$  – це функція стану системи, яка дає можливість математично строго сформулювати другий закон термодинаміки, що описує перетворення роботи в теплоту.

Важливою характеристикою системи є питома теплоємність  $C$ , яка чисельно дорівнює кількості теплоти, яку треба надати системі, щоб її температура збільшилась на один градус кельвіна. Отже, за визначенням, теплоємність при постійному

$$\text{об'ємі кристала дорівнює } C_V = \frac{dU}{dT}.$$

У статистичній фізиці показано [1-5], що всі термодинамічні системи, які характеризуються приведеними термодинамічними функціями, описуються великим канонічним розподілом Гіббса  $\Omega = -kT \ln(\Xi)$ , який приводить до таких алгоритмічних значень цих функцій:

$$U = \Omega - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m - \left( \frac{d\Omega}{dT} \right)_m T, \quad (2)$$

$$H = - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m - \left( \frac{d\Omega}{dT} \right)_m T, \quad (3)$$

$$F = \Omega - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m, \quad (4)$$

$$G = - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m, \quad (5)$$

$$\Omega = -kT \ln \Xi, \quad (6)$$

$$S = - \left( \frac{d\Omega}{dT} \right)_m = \frac{U - F}{T}, \quad (7)$$

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (8)$$

$$PV = -\Omega = kT \ln(\Xi), \quad (9)$$

$$N = - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T. \quad (10)$$

Рівняння (9) називається термодинамічним рівнянням стану багаточастинкової системи, яка займає об'єм  $V$ , в якому частинки створюють тиск  $P$ .

Отже, проблема розрахунку термодинамічних функцій системи – це проблема розрахунку її великої статистичної суми  $\Xi$ .

Як показано в роботах [1-2] та в роботах [3-5], теплові властивості кристалічної ґратки та газу носіїв зарядів в кристалах відповідно повністю описуються такими великими потенціалами Гіббса:

$$\begin{aligned} \Omega_D &= -kT \ln(\Xi_N) = 9NkT \left( \frac{T}{q} \right)^3 \int_0^{\frac{q}{T}} x^2 \ln(1 - \exp(-x)) dx = \\ &= 3NkT \left[ 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{q}{T} \right) \right) - D \left( \frac{q}{T} \right) \right], \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \Omega &= -kT \ln(\Xi_n) = -V \int_0^{\infty} \frac{G(e)}{\left( \exp \left( \frac{e - m}{kT} \right) + 1 \right)} de = \\ &= -V \int_0^{\infty} G(e) f_0(e) de. \end{aligned} \quad (12)$$

Формулу (11) називають „інтерполяційною формулою Дебая”. В ній використані такі позначення:

$q = \frac{\hbar \omega_{\max}}{k}$  – температура Дебая, яка залежить від

природи кристалу,  $D(Z) = \frac{3}{Z^3} \int_0^Z \frac{x^3 dx}{(\exp(x) - 1)}$  –

функція Дебая,  $N$  – кількість структурних структурних частинок в кристалі.

У формулі (12)  $f_0(e)$  – відома функція Фермі-

Дірака,  $G(e) = \int_0^e g(e) de$ ,  $g(e)$  – густина

енергетичних рівнів в дозволеній зоні енергії,  $e$  – енергія квантової частинки, яка залежить від її вектора квазіімпульса  $\dot{p}$ . Функція  $e(\dot{p})$  має назву закона дисперсії. Згідно із законами квантової механіки точний закон дисперсії  $e(\dot{p})$  – це парна і періодична функція вектора  $\dot{p}$ . Детальні описи формул (11), (12) приведені в цитованій літературі.

Знаючи термодинамічний потенціал  $\Omega_D$  можна за відомими алгоритмічними формулами кінетичної теорії властивостей кристалів розрахувати всі термодинамічні властивості кристалічної ґратки при умові, що хімічний потенціал фононів дорівнює нулю ( $m = 0$ ). Тоді маємо

$$U_D = \Omega_D - \left( \frac{d\Omega_D}{dT} \right)_T T = 3NkTD \left( \frac{q}{T} \right), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} H_D &= - \left( \frac{d\Omega_D}{dT} \right)_T T = \\ &= U_D - F_D = NkT \left[ 4D \left( \frac{q}{T} \right) - 9 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{q}{T} \right) \right) \right], \end{aligned} \quad (14)$$

$$F_D = \Omega_D = 3NkT \left[ 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{q}{T} \right) \right) - D \left( \frac{q}{T} \right) \right], \quad (15)$$

$$G_D = 0, \quad (16)$$

$$\Omega_D = F_D = 3NkT \left[ 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{q}{T} \right) \right) - D \left( \frac{q}{T} \right) \right], \quad (17)$$

$$S_D = - \left( \frac{d\Omega_D}{dT} \right) = \frac{U_D - F_D}{T} =$$

$$= Nk \left[ 4D \left( \frac{q}{T} \right) - 9 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{q}{T} \right) \right) \right], \quad (18)$$

$$C_{VD} = 3Nk \left[ 4D \left( \frac{q}{T} \right) - \frac{3}{\left( \exp \left( \frac{q}{T} \right) - 1 \right)} \right], \quad (19)$$

$$(PV)_D = -\Omega_D = 3NkT \left[ D \left( \frac{q}{T} \right) - 3 \ln \left( 1 - \exp \left( -\frac{q}{T} \right) \right) \right]. \quad (20)$$

Загальні теплові властивості кристала адитивно складаються із теплових властивостей кристалічної ґратки і теплових властивостей частинок газу вільних носіїв зарядів, тобто частинок фермі – газу, теплові властивості якого повністю описуються потенціалом Гіббса (12) і мають такі значення:

$$U = \Omega - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m - \left( \frac{d\Omega}{dT} \right)_m T = N_e \langle eg(e) \rangle, \quad (21)$$

$$H = - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m - \left( \frac{d\Omega}{dT} \right)_m T = N_e \left\langle \frac{d}{de} (eG(e)) \right\rangle, \quad (22)$$

$$F = \Omega - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m = N_e (m - \langle G(e) \rangle), \quad (23)$$

$$G = - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T m = N_e m, \quad (24)$$

$$\Omega = -kT \ln(\Xi_n) = -V \int_0^\infty G(e) f_0(e) de, \quad (25)$$

$$S = - \left( \frac{d\Omega}{dT} \right)_m = \frac{U - F}{T} = N_e k \left( \left\langle \frac{d}{de} (eG(e)) \right\rangle - m \right) \quad (26)$$

$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V, \quad (27)$$

$$PV = -\Omega = kT \ln(\Xi_n) = N_e \langle G(e) \rangle, \quad (28)$$

$$N = - \left( \frac{d\Omega}{dm} \right)_T. \quad (29)$$

У цих формулах кутковими дужками  $\langle \dots \rangle$  позначений оператор усереднення

$$\langle j \rangle = \frac{J(j(e))}{J(g(e))} = \frac{\int_0^\infty j(e) f_0(e) de}{\int_0^\infty g(e) f_0(e) de}.$$

## II. Елементи стистичної теорії нерівноважної термодинаміки. Кінетичні властивості кристалів

В попередньому розділі розглядалися термодинамічні властивості систем, що перебувають в стані термодинамічної рівноваги. Необхідними умовами такого стану є постійність температури і хімічного потенціалу в усіх точках системи. Коли одна з цих умов не виконується, то в системі виникають нерівноважні процеси, які намагаються привести цю систему в стан термодинамічної рівноваги. Кристал, як термодинамічну систему, можна вивести зі стану термодинамічної рівноваги, створивши в ньому електричне поле з вектором напруженості  $\overset{\mathbf{r}}{E}$ , градієнт хімічного потенціалу  $\nabla_{\mathbf{r}} m$ , або градієнт температури  $\nabla_{\mathbf{r}} T$ . Ці поля можуть існувати в кристалі і одночасно. За наявності таких полів у кристалі виникають потоки маси, енергії та заряду, які описуються першим та другим законами нерівноважної термодинаміки:

$$\frac{dU_e}{dt} = -\text{div}_{\mathbf{r}} \overset{\mathbf{r}}{q} + j \overset{\mathbf{r}}{E}, \quad \text{I – (перший закон}$$

нерівноважної термодинаміки)

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \overset{\mathbf{r}}{j} \overset{\mathbf{r}}{E} - \overset{\mathbf{r}}{q} \nabla_{\mathbf{r}} T \right), \quad \text{II – (другий закон}$$

нерівноважної термодинаміки)

У цих законах  $\overset{\mathbf{r}}{j}, \overset{\mathbf{r}}{q}$  – це вектори густини електричного струму та теплового потоку, а  $U_e, S$  – це, відповідно, внутрішня енергія та ентропія системи.

В статистичній фізиці показано, що при зростанні ентропії в термодинамічній системі мають місце явища переносу теплоти і електрики (явища електропровідності та теплопровідності), і, навпаки, якщо в системі мають місце явища переносу теплоти і електрики то її ентропія зростає. Тому маємо:

$$\frac{dS_e}{dt} = \frac{1}{T} \left( \overset{\mathbf{r}}{j} \overset{\mathbf{r}}{E} - \overset{\mathbf{r}}{q} \nabla_{\mathbf{r}} T \right) \geq 0.$$

У нерівноважній термодинаміці показано, що коли в провідному середовищі створити електричне поле з напруженістю  $\overset{\mathbf{r}}{E}$ , та градієнт температури  $\nabla_{\mathbf{r}} T$  і помістити цей кристал в магнітне поле з вектором індукції  $\overset{\mathbf{r}}{B}$ , то в кристалі виникають процеси перенесення електрики і теплоти, які описуються такими узагальненими рівняннями електропровідності і теплопровідності:

$$\overset{\mathbf{r}}{j} = \left( s_{ik}(\overset{\mathbf{r}}{B}) \right) \overset{\mathbf{r}}{E} - \left( b_{ik}(\overset{\mathbf{r}}{B}) \right) \nabla_{\mathbf{r}} T, \quad (30)$$

$$\overset{\mathbf{r}}{q} = \left( g_{ik}(\overset{\mathbf{r}}{B}) \right) \overset{\mathbf{r}}{E} - \left( h_{ik}(\overset{\mathbf{r}}{B}) \right) \nabla_{\mathbf{r}} T, \quad (31)$$

Рівняння (30) та (31) – це загальновідомі в нерівноважній термодинаміці узагальнені рівняння електропровідності та теплопровідності. Вони описують відгук провідного середовища на дію електричного поля, градієнта температури та

магнітного поля. Феноменологічні постійні, які входять в ці рівняння  $(s_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(b_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(g_{ik}(\vec{B}))$ ,  $(h_{ik}(\vec{B}))$  – це тензори кінетичних коефіцієнтів, які певним способом характеризують багато матеріальних властивостей провідного середовища (кристалу). Вони володіють відомими властивостями симетрії Онзагера.

Кінетичні властивості провідних кристалів зумовлюються концентрацією "вільних носіїв" заряду в кристалах і характером їх 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 заряду.

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 зі стану термодинамічної рівноваги і перетворює його на нерівноважний ансамбль частинок. В такому випадку на кожен частинку із зарядом  $ze$  діє дрейфова сила  $\vec{F}_d$  [1-5]:

$$\vec{F}_d = ze\vec{E}_d; \quad \vec{E}_d = \vec{E} - \left( \frac{k}{ze} \right) \left( \frac{e - m}{kT} \right) \nabla_r T, \quad (32)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $z = \pm 1$  – знак заряду,  $\epsilon$  – середня енергія носія заряду,  $m$  – хімічний потенціал зарядів,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – температура кристалу.

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 таким великим термодинамічним потенціалом Гіббса:

$$\Omega = -2kT \sum_p \ln \left\{ 1 + \exp \left( \frac{m + \Delta m_p - e_p}{kT} \right) \right\}, \quad (33)$$

В цій формулі  $\vec{p}$  – хвильовий вектор носія заряду,  $e_p$  – закон дисперсії носіїв зарядів, а  $\Delta m_p$  – зміна хімічного потенціалу однієї частинки (вільної енергії) під дією збурень, які виводять кристал із стану термодинамічної рівноваги; у відсутності

таких збурень  $\Delta m_p = 0$ .

Значення  $\Delta m_p$  розраховане у роботі [4], в якій показано, що  $\Delta m(\vec{p})$  є непарна функція вектора  $\vec{p}$ , і залежить від вектора напруженості електричного поля  $\vec{E}$ , градієнта температури  $\nabla_r T$  та вектора магнітної індукції  $\vec{B}$  в кристалі.

Як показано в цитованих роботах термодинамічний потенціал (33) приводить до таких узагальнених рівнянь електропровідності і теплопровідності:

$$\vec{E} = (r_{ij}(\vec{B}))_j + R(\vec{B}) \cdot [\vec{B} \times \vec{j}] + (a_{ij}(\vec{B})) \nabla_r T + N(\vec{B}) [\vec{B} \times \nabla_r T], \quad (34)$$

$$\vec{j} = (p_{ij}(\vec{B}))_j + P(\vec{B}) \cdot [\vec{B} \times \vec{j}] - (c_{ij}(\vec{B})) \nabla_r T + S(\vec{B}) [\vec{B} \times \nabla_r T], \quad (35)$$

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

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

Вони є парними функціями вектора магнітної індукції, тобто:  $R(\vec{B}) = R(-\vec{B})$ ,  $P(\vec{B}) = P(-\vec{B})$ ,  $N(\vec{B}) = N(-\vec{B})$ ,  $S(\vec{B}) = S(-\vec{B})$ .

Всю цю приведену кількість тензорів і коефіцієнтів називають кінетичними властивостями кристалів.

У рівняннях (34), (35) квадратними дужками позначені векторні добутки відповідних векторів.

Аналіз рівнянь (34), (35) показує, що ізотропний кристал поміщений в магнітне поле стає анізотропним, а відносно прості явища електропровідності і теплопровідності в кристалі ускладнюються. В цьому випадку появляються 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 (34).

Кінетичні тензори і коефіцієнти, які входять в рівняння (34) і (35), крім визначення природи важливих матеріальних властивостей провідного

середовища, мають широке прикладне значення в сучасній твердотілій електроніці, яка в своєму виробництві використовує кристали різної природи.

В цитованих роботах [1-5] показано, що всі кінетичні властивості кристалів розраховуються за допомогою такого головного розрахункового функціонала:

$$J(i, j, B_3, m^\bullet, T) = \int_0^\infty \left( \frac{e}{kT} \right)^i \frac{u(e)^j}{d(B_3)} G(e) \left( -\frac{df_0}{de} \right) de, \quad (36)$$

$$d(B_3) = 1 + (u(e)B_3)^2.$$

У цій формулі  $G(e) = \int_0^e g(e) de$ ,  $g(e)$  – густина енергетичних рівнів в дозволених зонах енергії носіїв

зарядів кристалу,  $f_0 = \left( 1 + \exp\left( \frac{e}{kT} - m^\bullet \right) \right)^{-1}$ ,

$u(e)$  – функція розсіювання, яка описує вплив процесів розсіювання носіїв зарядів на дефектах кристалічної ґратки на кінетичні властивості кристалів, тобто, це є неусереднена рухливість носія заряду,  $B_3$  – складова вектора індукції магнітного

поля в кристалі, яка нормальна до векторів  $\vec{E}, \nabla_r T$ .

Отже, аналіз головного розрахункового функціонала показує, що кінетичні властивості кристалів залежать від закону дисперсії носіїв зарядів, від функції розсіювання та від хімічного

потенціалу  $m^\bullet = \frac{m}{kT}$ .

Такий аналіз розрахункових алгоритмів теплових властивостей кристала показує, що всі вони мають аналітичну залежність залежать від закону дисперсії носіїв зарядів та від хімічного потенціалу  $m^\bullet$ .

Проблеми розрахунків величин, від яких аналітично залежать теплові і кінетичні властивості кристалів, описані в роботі [4]. В цій роботі приведені методи розрахунків теплових і кінетичних властивостей 2D та 1D кристалів.

**Буджак Я.С.** – професор, доктор фізико-математичних наук;

**Дружинін А.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри напівпровідникової електроніки

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

- [1] Я.С. Буджак, Фізика і хімія твердого тіла 18(1), 7 (2017).
- [2] Я.С. Буджак, Т. Вацлавський, Фізика і хімія твердого тіла 19(2), 134 (2018).
- [3] Я. Буджак, В.Чабан, Енергетичні та кінетичні властивості напівпровідникових кристалів (Простір М, Львів, 2017).
- [4] Я.С. Буджак, А.О. Дружинін, Т.К. Вацлавський, Сучасні статистичні методи досліджень властивостей кристалів як матеріалів мікро- та наносистемної техніки (Видавництво Львівської політехніки, Львів, 2018).
- [5] Я.С. Буджак, Л.О. Василечко, Основи статистичної теорії теплових і кінетичних властивостей напівпровідникових кристалів, (Ліга-Прес, Львів, 2016).

Ya.S. Budzhak, A.O. Druzhinin, T.K. Wacławski

## The Important Thermal and Kinetic Properties of Crystals and Their Calculations with the Use of the Gibbs Potentials

State University "Lvivska Polytechnica", Lviv-79013, Ukraine, e-mail: jabudjak@ukr.net

In this work, the important thermal and kinetic characteristics of crystals are calculated. It was shown that in a state of thermodynamic equilibrium, the thermal properties of crystals are additive, and their value for an entire crystal is calculated by summing the values of thermal properties of the crystal lattice and the properties of the gas of free charge carriers in a crystal. These properties are fully characterized by the appropriate Gibbs potentials. In this work it was also shown that when the electric field  $\vec{E}$  and temperature gradient  $\nabla_r T$  are created in a crystal, and this crystal is placed in the magnetic field with the magnetic inductance vector  $\vec{B}$ , then there the electric charge and heat transport processes begin to exist in the crystal. These processes are described by the generalized electric and heat conduction equations. The tensors and the scalar coefficients in these equations – these are the kinetic properties of the crystals. They describe the nature of their actual properties and they have widespread and pragmatic applications in modern solid-state electronics.

**Keywords:** Gibbs potential, chemical potential, entropy of a system, equations of neutrality.