

ЭЛЕМЕНТЫ КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

§ 1. Феноменологические соотношения

Задача кинетической теории явлений переноса состоит в вычислении величин, определяющих реакцию системы на те или иные внешние воздействия. К числу их относятся электропроводность, постоянная Холла, термоэдс и т. д.

В настоящей главе мы будем интересоваться поведением вещества в достаточно слабых электрических полях \mathcal{E} или при достаточно малых градиентах температуры ∇T , когда связь их с плотностью тока \mathbf{j} или с потоком тепла оказывается линейной. Точный смысл выражений «достаточно слабое» и «достаточно малый» выяснится в § 7.

Удобно рассмотреть сначала три частных случая, отвечающих поведению носителей заряда в слабых электрическом, температурном и в электрическом и магнитном полях.

а. Носители заряда в постоянном и однородном слабом электрическом поле. Рассмотрим сначала технологически однородный образец, в котором концентрации атомов примеси, электронов и дырок в условиях равновесия не зависят от координат.

Пусть, далее, магнитное поле отсутствует и температура всюду постоянна. Наиболее общее линейное соотношение, связывающее два вектора \mathbf{j} и \mathcal{E} , имеет вид обобщенного закона Ома (I.1.5). В отсутствие магнитного поля тензор электропроводности оказывается симметричным: $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ (доказательство этого утверждения можно найти в книге [M13]).

Удобно выбрать систему координат, связанную с главными осями тензора $\sigma_{\alpha\beta}$. При этом $\sigma_{\alpha\beta} = 0$ при $\alpha \neq \beta$; σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} суть главные значения тензора электропроводности. В кристалле кубической системы $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma$, и равенство (I.1.5) принимает вид (I.1.3).

К числу материалов, для которых справедливо равенство (I.1.3) принадлежат многие важные полупроводники: германий, кремний, соединения типа $A^{III}B^V$ и т. д. Впредь мы ограничимся рассмотрением только таких систем.

Из сказанного ясен способ вычисления компонент тензора электропроводности. Надо, пользуясь методами статистической физики, явно вычислить плотность тока в рассматриваемых условиях

опыта. В достаточно слабом электрическом поле результат будет иметь вид (I.1.5) — или, в соответствующих случаях, (I.1.3), — но с явно вычисленными коэффициентами пропорциональности между j_α и \mathcal{E}_β . Эти коэффициенты и следует отождествить с величинами $\sigma_{\alpha\beta}$.

Формула (I.1.3) легко обобщается и на случай неоднородного материала. Надо лишь принять во внимание, что, как указывалось в § VI.3, плотность электрического тока в изотермических условиях определяется градиентом электрохимического потенциала F^*). Это означает, что вместо вектора $\mathcal{E} = -\nabla\phi$ в формуле (I.1.3) и др. теперь будет фигурировать величина

$$\mathcal{E}' = \mathcal{E} + \mathcal{E}^* = \frac{1}{e} \nabla F. \quad (1.1)$$

Здесь \mathcal{E} — напряженность кулоновского поля, \mathcal{E}^* — напряженность поля сторонних сил.

Таким образом, в \mathcal{E}' включаются и поля неэлектростатического происхождения, связанные с разностью давлений электронного газа в разных точках образца (при постоянной температуре). В пространственно однородной среде в изотермических условиях $\mathcal{E}^* = 0$ и \mathcal{E}' переходит в \mathcal{E} .

б. Носители заряда в постоянном и однородном слабом температурном поле. Пусть внешние магнитное и электрическое поля отсутствуют, но между торцами образца поддерживается постоянная во времени разность температур (рис. 1.3, стр. 18). При этом в образце установится постоянный градиент температуры ∇T ; мы будем считать, что в пространственно однородном образце он не зависит и от координат. Если замкнуть концы образца, то в цепи потечет ток.

При достаточно малом градиенте температуры векторы j , \mathcal{E}' и ∇T линейно связаны друг с другом. В случае кубических кристаллов (или изотропных сред) мы имеем, подобно (I.1.3),

$$j = a \cdot \nabla T + \sigma \mathcal{E}'. \quad (1.2)$$

Здесь a — скалярный коэффициент, не зависящий ни от ∇T , ни от \mathcal{E}' . При разомкнутых концах образца, когда $j = 0$, мы получаем из (1.2)

$$\mathcal{E}' = -\frac{a}{\sigma} \nabla T. \quad (1.3)$$

Это есть не что иное, как напряженность стороннего поля, вызываемого градиентом температуры. Термоэлектродвижущая сила дается линейным интегралом от \mathcal{E}' по длине образца:

$$V_0 = - \int \frac{a}{\sigma} (\nabla T \cdot dl). \quad (1.4)$$

*) Это утверждение, справедливое в условиях применимости закона Ома, будет обосновано в § 5.

Здесь $d\ell$ — элемент длины, который в данном случае удобно направить вдоль вектора ∇T . Таким образом,

$$V_0 = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\alpha}{\sigma} dT. \quad (1.5)$$

Дифференциальную термоэдс определяют как производную от V_0 по температуре горячего спая T_2 (при постоянном значении α/σ это совпадает с элементарным определением величины α как изменения термоэдс при изменении разности температур ($T_2 - T_1$) на один градус).

Таким образом, равенства (1.1), (1.2) и (1.5) дают

$$\alpha = - a/\sigma = \frac{|\nabla F|}{e |\nabla T|}. \quad (1.6)$$

В образцах с биполярной проводимостью дифференциальная термоэдс дается суммой электронного и дырочного вкладов.

В § 1.1. мы уже говорили, что полная термоэдс, т. е. разность потенциалов между металлическими электродами на концах полупроводника, складывается из падения напряжения внутри полупроводника и скачков потенциала в контактах полупроводник—металл. Эти скачки возникают потому, что в контактных областях тоже действуют сторонние силы (силы давления электронного газа). Они зависят от температуры, в силу чего при наличии градиента температуры сумма обоих скачков потенциала отлична от нуля. Поскольку ∇F учитывает и эти сторонние силы, формула (1.6) определяет термоэдс, измеряемую на опыте.

Выражая коэффициент a через α и σ , можем переписать соотношение (1.2) в виде

$$\mathbf{j} = \sigma \mathcal{E}' - \alpha \sigma \cdot \nabla T. \quad (1.7)$$

Сопоставляя равенства (1.7) и (1.2), получаем способ вычисления дифференциальной термоэдс: надо, пользуясь методами статистической физики, явно вычислить плотность тока в рассматриваемых условиях опыта. При достаточно малом градиенте температуры результат будет иметь вид (1.2), но с явно вычисленным коэффициентом пропорциональности при векторе ∇T . Этот коэффициент следует отождествить с феноменологически введенной величиной a и воспользоваться формулой (1.6).

Наличие градиента температуры и (или) электрического поля в образце приводит к возникновению не только потока заряда, но и потока энергии. Плотность последнего \mathbf{I} , будучи векторной величиной, может выражаться только через независимые векторы, характеризующие рассматриваемую систему. Поскольку три вектора, \mathbf{j} , ∇T и \mathcal{E}' , связаны соотношением (1.7), независимы из них только два. Выберем в качестве таковых \mathbf{j} и ∇T . Тогда в изотропном

материале (или в кубическом кристалле) плотность потока энергии электронов будет иметь вид

$$\mathbf{I} = -\kappa \cdot \nabla T + \Pi \mathbf{j} - \frac{F}{e} \mathbf{j}, \quad (1.8)$$

где κ и Π — некоторые скаляры. Формально второе слагаемое в (1.8) можно было бы объединить с третьим. Однако удобно рассматривать их порознь. Дело в том, что, как мы вскоре увидим, второе слагаемое непосредственно связано с выделением тепла Пельтье, а третье вклада в это тепло не дает.

Чтобы выяснить смысл величин κ и Π , положим сначала $\mathbf{j} = 0$. При этом возникают стандартные условия для измерения теплопроводности: в электрически изолированном образце создан постоянный градиент температуры и течет поток тепла. Таким образом, в соответствии с § 1.1, величина κ есть не что иное, как коэффициент теплопроводности электронного газа.

Далее, рассмотрим контакт двух полупроводников 1 и 2. Пусть поверхность их раздела есть плоскость YZ , перпендикулярная векторам \mathbf{j} и ∇T (рис. 13.1); вектор \mathbf{j} будем считать на-

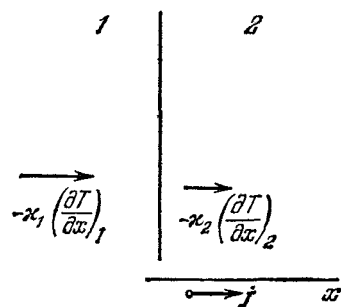


Рис. 13.1. К выводу формулы для тепла Пельтье. Вертикальная линия изображает сечение поверхности раздела плоскостью чертежа. Для определенности градиент температуры принят антипараллельным вектору плотности тока.

правленным вдоль оси X . Вычислим количество тепла Q , выделяющееся или поглощающееся в единицу времени на единице площади данной поверхности. Для этой цели напомним равенство (1.8) дважды — для первого и второго проводников — и воспользуемся условиями непрерывности нормальной (к поверхности раздела) составляющей \mathbf{j} , а также условием непрерывности электрохимического потенциала F . Обозначая индексами «1» и «2» значения соответствующих величин на поверхности раздела, получим

$$-\kappa_1 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_1 + \kappa_2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_2 = -(\Pi_1 - \Pi_2) j. \quad (1.9)$$

В левой части (1.9) стоит суммарная плотность потока тепла, подводимого к поверхности за счет теплопроводности. Поскольку мы рассматриваем стационарные условия, этот поток должен компенсироваться отводом тепла от контакта. Следовательно,

$$Q = \Pi_{12} j = (\Pi_1 - \Pi_2) j. \quad (1.10)$$

Сравнивая это выражение с формулой (1.1.16), видим, что соотношение (1.1.17) действительно оправдывается.

Величины Π_1 и Π_2 называются коэффициентами Пельтье (соответственно первого и второго проводника).

Легко связать величины Π и α с коэффициентом Томсона α_T , определяемым равенством (I.1.13). Действительно, по определению дивергенции вектора \mathbf{I} полное количество тепла, выделяющееся в единице объема образца в единицу времени, есть $-\operatorname{div} \mathbf{I}^*$. В силу уравнения непрерывности в стационарных условиях $\operatorname{div} \mathbf{j} = 0$. Принимая во внимание это обстоятельство, мы получаем из (1.1) и (1.8)

$$-\operatorname{div} \mathbf{I} = \operatorname{div} (\kappa \cdot \nabla T) - (\mathbf{j}, \nabla \Pi) + (\mathbf{j}, \mathcal{E}'). \quad (1.11)$$

Согласно (1.7)

$$\mathcal{E}' = \frac{\mathbf{j}}{\sigma} + \alpha \cdot \nabla T. \quad (1.12)$$

Подставляя (1.12) в формулу (1.11), находим

$$-\operatorname{div} \mathbf{I} = \operatorname{div} (\kappa \cdot \nabla T) + \frac{j^2}{\sigma} - \left(\frac{d\Pi}{dT} - \alpha \right) (\mathbf{j}, \nabla T). \quad (1.11')$$

Первое слагаемое в правой части (1.11') описывает выделение тепла за счет теплопроводности, второе — джоулево тепло, а третье — эффект Томсона. Коэффициент Томсона дается выражением

$$\alpha_T = \frac{d\Pi}{dT} - \alpha. \quad (1.13)$$

Формула (I.1.19) получается отсюда при учете (I.1.18). Последнее соотношение получается более сложным путем (см. § 7).

Из сказанного ясен способ вычисления коэффициента теплопроводности и коэффициента Пельтье: надо, пользуясь методами статистической физики, явно вычислить плотность потока энергии в рассматриваемых нами условиях опыта. При достаточно малых градиентах температуры и электрохимического потенциала результат будет иметь вид (1.8), но с явно вычисленными коэффициентами пропорциональности в первых двух слагаемых. Эти коэффициенты надлежит отождествить с феноменологически введенными величинами κ и Π .

в. Носители заряда в постоянных и однородных электрическом и магнитном полях. Пусть образец, к которому приложено постоянное напряжение, помещен в постоянное и однородное магнитное поле. Температуру образца будем считать всюду постоянной. Электрическое поле в образце по-прежнему будем считать слабым в указанном выше смысле.

Чтобы написать для этого случая феноменологическую формулу типа (I.1.5а), надо принять во внимание, что мы имеем теперь

*) В стационарных условиях эта величина обращается в нуль. Нам, однако, важно лишь узнать, из чего она складывается.

независимый вектор \mathfrak{E} и независимый псевдовектор \mathfrak{B} *). В изотропной среде из них можно образовать только следующие векторные комбинации:

$$\mathfrak{E}, \quad [\mathfrak{E} \times \mathfrak{B}], \quad (\mathfrak{B}, \mathfrak{E}) \mathfrak{B}. \quad (1.14)$$

При этом выражение для плотности тока имеет вид

$$\mathbf{j} = a_1 \mathfrak{E} + a_2 [\mathfrak{E} \times \mathfrak{B}] + a_3 (\mathfrak{B}, \mathfrak{E}) \mathfrak{B}, \quad (1.15)$$

где a_1, a_2, a_3 — некоторые скаляры. Поскольку магнитное поле не предполагается непременно слабым, они могут зависеть от \mathcal{B}^2 . Очевидно, формулу (1.15) можно переписать в виде (1.1.5a):

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta}(\mathfrak{B}) \mathfrak{E}_\beta. \quad (1.16)$$

Направим ось Z вдоль магнитного поля; тогда, согласно (1.15) и (1.16), компоненты тензора $\sigma_{\alpha\beta}(\mathfrak{B})$ будут иметь вид

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = a_1, & \quad \sigma_{zz} = a_1 + a_3 \mathcal{B}^2, \\ \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = a_2 \mathcal{B}, & \quad \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0. \end{aligned} \quad (1.17)$$

Видим, что при наличии магнитного поля тензор электропроводности имеет как симметричную, так и антисимметричную части $\sigma_{\alpha\beta}^s$ и $\sigma_{\alpha\beta}^a$. Компоненты их суть, соответственно, четные и нечетные функции магнитной индукции. Так,

$$\sigma_{xy}^a = -\sigma_{yx}^a = a_2 \mathcal{B}, \quad \sigma_{xz}^a = \sigma_{yz}^a = 0. \quad (1.18)$$

Такая зависимость от \mathfrak{B} не случайна. Она вытекает как частный случай из общего принципа симметрии кинетических коэффициентов [M13].

В анизотропных средах — кристаллах — формула (1.16) остается в силе, но набор независимых векторов уже не исчерпывается величинами (1.14). Дело в том, что здесь векторы следует определять по отношению к преобразованиям системы координат, допускаемым симметрией решетки — более низкой, нежели симметрия изотропного пространства. Поясним это на примере слабого магнитного поля, ограничиваясь кристаллами кубической системы. Разлагая тензор $\sigma_{\alpha\beta}(\mathfrak{B})$ в ряд по степеням \mathfrak{B} и ограничиваясь членами не выше второго порядка, мы получаем

$$j_\alpha = \sigma_{\alpha\beta} \mathfrak{E}_\beta + \eta [\mathfrak{E} \times \mathfrak{B}]_\alpha + \sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} \mathfrak{B}_\gamma \mathfrak{B}_\delta + \dots \quad (1.16')$$

*) Напомним, что при поворотах системы координат псевдовектор ведет себя как обычный вектор. Однако, в отличие от компонент вектора, компоненты псевдовектора не меняют знака при замене направлений координатных осей на противоположные (эта операция называется отражением). Скалярное произведение $(\mathfrak{B}, \mathfrak{E})$ есть псевдоскаляр: в отличие от истинного скаляра, оно меняет знак при отражении. Именно по этой причине оно и введено в последнее из выражений (1.14): произведение псевдоскаляра на псевдовектор есть обычный вектор.

Через $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\beta\alpha}$ здесь обозначен тензор $\sigma_{\alpha\beta}(0)$, η — постоянная. Можно считать, что $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sigma_{\alpha\beta\delta\gamma}$. Действительно, выражение $\mathcal{B}_\gamma \mathcal{B}_\delta$, очевидно, симметрично по индексам γ, δ . Следовательно, антисимметричная по γ и δ часть тензора $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}$, если бы она и была отлична от нуля, все равно не дала бы вклада в (1.16').

Число независимых компонент тензора $\sigma_{\alpha\beta\gamma\delta}$ в кубическом кристалле равно трем [M7]. В качестве таковых удобно взять величины

$$\sigma_{\lambda\lambda\lambda} \equiv \gamma, \quad \sigma_{\lambda\lambda\mu\mu} \equiv \delta, \quad \sigma_{\lambda\mu\lambda\mu} \equiv \beta$$

(без суммирования по λ и μ).

Таким образом, формула (1.16') принимает вид

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} + \eta [\mathbf{E} \times \mathcal{B}] + \beta \mathcal{B} (\mathcal{B}, \mathbf{E}) + \delta \mathcal{B}^2 \mathbf{E} + \gamma \mathcal{H}. \quad (1.15')$$

Здесь через \mathcal{H} обозначен вектор с компонентами

$$\mathcal{E}_x \mathcal{B}_x^2, \quad \mathcal{E}_y \mathcal{B}_y^2, \quad \mathcal{E}_z \mathcal{B}_z^2.$$

Появление последнего слагаемого в (1.15') характерно для анизотропной среды. В изотропном случае, когда физически эквивалентны любые три взаимно перпендикулярные оси, коэффициент γ неизбежно обратился бы в нуль. И действительно, в слабом магнитном поле равенство (1.15) принимает вид (1.15') без последнего слагаемого: надо лишь обозначить предельные (при $\mathcal{B} \rightarrow 0$) значения a_1 , a_2 и a_3 через σ , η и β соответственно. Подставляя выражения (1.17) в формулы (1.1.9), находим для постоянной Холла

$$R = \frac{a_2}{a_1^2 + a_2^2 \mathcal{B}^2}. \quad (1.19)$$

Далее, пользуясь формулами (1.1.11) и (1.17), получаем для поперечного магнетосопротивления

$$\frac{\rho_{\perp} - \rho_0}{\rho_0} = \frac{a_1(1 - \rho_0 a_1) - \rho_0 a_2^2 \mathcal{B}^2}{\rho_0(a_1^2 + a_2^2 \mathcal{B}^2)}. \quad (1.20)$$

Наконец, аналогичным путем можно вычислить и продольное магнетосопротивление. Мы получаем

$$\frac{\rho_{\parallel} - \rho_0}{\rho_0} = \frac{1 - \rho_0 a_1 - \rho_0 a_3 \mathcal{B}^2}{\rho_0(a_1 + a_3 \mathcal{B}^2)}. \quad (1.21)$$

Аналогично, в случае (1.15') находим

$$R = \eta / \sigma^2, \quad (1.22)$$

$$\frac{\rho_{\perp} - \rho_0}{\rho_0} = - \left(\frac{\delta}{\sigma} + \frac{\eta^2}{\sigma^2} \right) \mathcal{B}^2, \quad (1.23)$$

$$\frac{\rho_{\parallel} - \rho_0}{\rho_0} = - \frac{\delta + \beta + \gamma}{\sigma} \mathcal{B}^2. \quad (1.24)$$

Здесь $\sigma = \rho_0^{-1}$ есть электропроводность при $\mathcal{B} = 0$.

Из формул (1.19)—(1.24) ясен способ вычисления постоянной Холла и магнетосопротивления: надо, пользуясь методами статистической физики, вычислить плотность тока в рассматриваемых условиях опыта. В достаточно слабом электрическом поле результат будет иметь вид (1.15) или (1.15'), но с явно вычисленными коэффициентами пропорциональности между векторами \mathcal{E} , $(\mathcal{B}, \mathcal{E})$, \mathcal{B} , $(\mathcal{E} \times \mathcal{B})$ и \mathcal{H} , с одной стороны, и вектором \mathbf{j} — с другой. Эти коэффициенты следует отождествить с феноменологически введенными величинами a_1, a_2, a_3 или $\sigma + \delta\mathcal{B}^2, \eta, \beta, \gamma$.

Подобно (1.16), при наличии как градиента температуры, так и магнитного поля выражения для плотности тока и плотности потока энергии электронов (1.7) и (1.8) следует писать в виде, характерном для анизотропной среды:

$$j_\alpha = \frac{1}{e} \sigma_{\alpha\beta}(\mathcal{B}) \frac{\partial F}{\partial x_\beta} - \sigma_{\alpha\beta}(\mathcal{B}) \alpha_{\beta\gamma} \frac{\partial T}{\partial x_\gamma}, \quad (1.25)$$

$$I_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta}(\mathcal{B}) \frac{\partial T}{\partial x_\beta} + \Pi_{\alpha\beta}(\mathcal{B}) j_\beta - \frac{F}{e} j_\alpha. \quad (1.26)$$

При этом аналог соотношения (1.1.18) следует писать в виде

$$\Pi_{\alpha\beta} = T\alpha_{\alpha\beta};$$

тензор $\alpha_{\alpha\beta}$, вообще говоря, не симметричен.

Таким путем вводятся все феноменологические коэффициенты, описывающие явления переноса заряда и энергии при достаточно слабых электрических полях и малых градиентах температуры. Способ явного их вычисления ясен из предыдущего.

§ 2. Кинетические коэффициенты и функция распределения

В теории явлений переноса нас интересует, как правило, поведение газа носителей заряда в условиях, когда электрохимический потенциал его сравнительно медленно изменяется в пространстве: изменение F на расстоянии порядка постоянной решетки очень мало. Согласно результатам § IV.4 носители заряда при этом можно рассматривать как частицы с законом дисперсии $E_l(\mathbf{p})$ и скоростью $\mathbf{v}_l = \nabla_{\mathbf{p}} E_l$. Если, сверх того, электрохимический потенциал медленно меняется и на расстояниях порядка характерной длины волны носителя заряда, то систему свободных электронов (дырок) можно рассматривать просто как газ классически движущихся частиц, «упрятав» все квантовые эффекты в закон дисперсии $E_l(\mathbf{p})$. Главную роль при этом играет представление о функции распределения носителей заряда по квазиимпульсам и координатам $f(\mathbf{p}, \mathbf{r})$. В применении к пространственно однородной системе в условиях равновесия мы уже пользовались этим представлением в гл. V. По определению средняя концентрация электронов проводимости в