

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕОРИИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ТЕРМОМАГНИТНЫХ
ЯВЛЕНИЙ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ****А. Г. Самойлович и Л. Л. Коренблит****СОДЕРЖАНИЕ****Часть II. Кинетическая теория *)**

§ 15. Функция распределения и кинетические уравнения	338
§ 16. Формальное решение кинетических уравнений	340
§ 17. Обобщённые законы электропроводности и теплопроводности в кинетической теории	341
§ 18. Кинетические уравнения в случае высоких температур. Длина свободного пробега электронов	343
§ 19. Термоэлектрические явления в одновалентных металлах при высоких температурах	346
§ 20. Равновесие электронов в полупроводниках	350
§ 21. Термоэлектрические явления в полупроводниках с атомной решёткой	351
§ 22. Термоэлектрические явления в ионных полупроводниках . . .	357
§ 23. Функции распределения при наличии слабых магнитных полей	360
§ 24. Термагнитные и гальваномагнитные явления в одновалентных металлах при высоких температурах	364
§ 25. Термагнитные и гальваномагнитные явления в полупровод- никах	367
§ 26. Сравнение теории электрических явлений в полупроводниках с экспериментом	372
§ 27. Заключение	379
Цитированная литература	382

*) Часть I, см. УФН, т. XLIX, вып. 2.

Кинетическая теория термоэлектрических явлений в противоположность термодинамической теории исходит из определённых модельных представлений о структуре металлов и других проводников электричества, в которых могут иметь место термоэлектрические эффекты. Хотя благодаря этому общность выводов несколько уменьшается, так как трудно установить, какие именно результаты теории имеют общий характер, а какие являются результатом принятой модели и могут быть впоследствии изменены при выборе другой модели, исключительное значение кинетической теории заключается в том, что она позволяет вычислить кинетические коэффициенты, входящие в обобщённые законы электропроводности и теплопроводности и тем самым наполняет выводы термодинамической теории совершенно конкретным содержанием.

Вычисление кинетических коэффициентов — основная задача кинетической теории термоэлектрических явлений.

§ 15. Функция распределения и кинетические уравнения

Будем исходить из предположения, что микросостояние каждой частицы рассматриваемой системы может быть охарактеризовано некоторой совокупностью параметров α (одноэлектронное приближение квантовой механики).

Обозначим функцию распределения через n_α (распределение вероятностей микросостояний; n_α — вероятность того, что какая-нибудь одна частица находится в состоянии α).

Функция распределения находится из кинетического уравнения, которое может быть получено из следующих физических соображений. Предполагается, что распределение частиц по микросостояниям может изменяться под влиянием двух причин:

1. Под влиянием внешних факторов — приложенных полей, градиента температуры.

2. Под влиянием взаимодействия между частицами (так называемые «соударения»).

Обозначим через $(\partial n_\alpha / \partial t)_{\text{вн}}$ изменение функции распределения под влиянием внешних факторов, а через $(\partial n_\alpha / \partial t)_{\text{ст}}$ — вследствие «соударений». Тогда, если состояние системы стационарно, влияния этих двух факторов взаимно компенсируют друг друга:

$$\left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} \right)_{\text{вн}} = - \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (15.1)$$

Обозначим через $n_{\mathbf{f}}$ и N_γ функции распределения электронов и фононов соответственно, где под $\mathbf{f}$ понимается квазиимпульс электрона, под γ — квазиимпульс фонона, и пусть $W_{\mathbf{f}, \mathbf{f} \pm \gamma}$ есть вероятность перехода электрона из состояния с квазиимпульсом $\mathbf{f}$ в со-

стояние с квазимпульсом $\mathbf{f} \pm \gamma$. ($W_{\mathbf{f}, \mathbf{f} \pm \gamma}$ — симметрична относительно $\mathbf{f}$ и $\mathbf{f} \pm \gamma$.)

Полагая функции распределения $n_{\mathbf{f}}$ и N_{γ} мало отличающимися от их равновесных значений $n_{\mathbf{f}}^0$ (распределение Ферми) и N_{γ}^0 (распределение Бозе-Эйнштейна), можно положить

$$n_{\mathbf{f}} = n_{\mathbf{f}}^0 + \varphi_{\mathbf{f}} \frac{dn_{\mathbf{f}}^0}{dx_{\mathbf{f}}}, \quad (15.2)$$

$$N_{\gamma} = N_{\gamma}^0 + \Phi_{\gamma} \frac{dN_{\gamma}^0}{d\xi_{\gamma}}, \quad (15.3)$$

где

$$x_{\mathbf{f}} = \frac{1}{kT} [\varepsilon(\mathbf{f}) - \mu], \quad \xi_{\gamma} = \frac{1}{kT} \hbar \omega_{\gamma}, \quad (15.4)$$

а $\varphi_{\mathbf{f}}$ и Φ_{γ} считаются малыми поправками.

Кинетические уравнения для электронов и фононов, выписанные с точностью до первых степеней $\varphi_{\mathbf{f}}$ и Φ_{γ} , имеют вид ¹⁰

$$T_e n_{\mathbf{f}}^0 + \sum_{\gamma} R_{\mathbf{f}, \gamma} \Phi_{\gamma} + \sum_{\mathbf{f}'} L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \varphi_{\mathbf{f}'} = 0, \quad (15.5)$$

$$T_{\Phi} N_{\gamma}^0 + S_{\gamma}^{-1} \Phi_{\gamma} + \sum_{\mathbf{f}} R_{\mathbf{f}, \gamma} \varphi_{\mathbf{f}} = 0, \quad (15.6)$$

где коэффициенты уравнений имеют следующие значения:

$$R_{\mathbf{f}, \gamma} = (1 - e^{-\xi_{\gamma}})^{-1} \left[\frac{W_{\mathbf{f}, \mathbf{f} + \gamma} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f} + \gamma} - \varepsilon_{\mathbf{f}} - \hbar \omega_{\gamma})}{(e^{x_{\mathbf{f} + \gamma}} + 1)(e^{-x_{\mathbf{f}}} + 1)} - \frac{W_{\mathbf{f}, \mathbf{f} - \gamma} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f}} - \varepsilon_{\mathbf{f} - \gamma} - \hbar \omega_{\gamma})}{(e^{-x_{\mathbf{f} - \gamma}} + 1)(e^{x_{\mathbf{f}}} + 1)} \right], \quad (15.7)$$

$$\begin{aligned} L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} = & \delta(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) \sum_{\mathbf{f}''} \left[\frac{W_{\mathbf{f}', \mathbf{f}''} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f}''} - \varepsilon_{\mathbf{f}'} - \hbar \omega_{\mathbf{f}'' - \mathbf{f}'})}{(e^{x_{\mathbf{f}''}} + 1)(e^{-x_{\mathbf{f}'}} + 1)(1 - e^{-\xi_{\mathbf{f}'' - \mathbf{f}'}})} + \right. \\ & \left. + \frac{W_{\mathbf{f}', \mathbf{f}''} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f}''} - \varepsilon_{\mathbf{f}''} - \hbar \omega_{\mathbf{f}' - \mathbf{f}''})}{(e^{-x_{\mathbf{f}''}} + 1)(e^{x_{\mathbf{f}'}} + 1)(1 - e^{-\xi_{\mathbf{f}' - \mathbf{f}''}})} \right] - \\ & - \left[\frac{W_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f}'} - \varepsilon_{\mathbf{f}} - \hbar \omega_{\mathbf{f}' - \mathbf{f}})}{(e^{x_{\mathbf{f}'}} + 1)(e^{-x_{\mathbf{f}}} + 1)(1 - e^{-\xi_{\mathbf{f}' - \mathbf{f}}})} + \right. \\ & \left. + \frac{W_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f}} - \varepsilon_{\mathbf{f}'} - \hbar \omega_{\mathbf{f} - \mathbf{f}'})}{(e^{-x_{\mathbf{f}'}} + 1)(e^{x_{\mathbf{f}}} + 1)(1 - e^{-\xi_{\mathbf{f} - \mathbf{f}'}})} \right], \quad (15.8) \end{aligned}$$

$$S_{\gamma} = \left[\sum_{\mathbf{f}} \frac{W_{\mathbf{f}, \mathbf{f}+\gamma} \delta(\varepsilon_{\mathbf{f}+\gamma} - \varepsilon_{\mathbf{f}} - \hbar \omega_{\gamma})}{(e^{x_{\mathbf{f}}+\gamma} + 1)(e^{-x_{\mathbf{f}}} + 1)(1 - e^{-\varepsilon_{\gamma}})} - \frac{1}{\tau_{\Phi}} \frac{dN_{\gamma}^0}{d\varepsilon_{\gamma}} \right]^{-1}, \quad (15.9)$$

$$\left. \begin{aligned} T_e n_{\mathbf{f}}^0 &= [\nabla \mu + x_{\mathbf{f}} \nabla(kT)] \frac{\mathbf{v}_{\mathbf{f}}}{kT} \frac{dn_{\mathbf{f}}^0}{dx_{\mathbf{f}}}, \\ T_{\Phi} N_{\gamma}^0 &= \varepsilon_{\gamma} \nabla(kT) \frac{\mathbf{c}_{\gamma}}{kT} \frac{dN_{\gamma}^0}{d\varepsilon_{\gamma}}; \\ \nabla \mu &= \nabla \mu_0 - e \mathbf{E}. \end{aligned} \right\} \quad (15.10)$$

Здесь $\mathbf{v}_{\mathbf{f}}$ и $\mathbf{c}_{\gamma}$ — средние (квантово-механические) скорости электрона и фонона, соответственно, $\mathbf{E}$ — электрическое поле (обобщение на случай магнитного поля будет дано в § 23), τ_{Φ} — время релаксации фононов. Легко видеть, что коэффициент $L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$ симметричен относительно индексов $\mathbf{f}$ и $\mathbf{f}'$.

§ 16. Формальное решение кинетических уравнений

Введём матрицу $K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$, обратную $L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'}$ так, чтобы

$$\sum_{\mathbf{f}''} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}''} L_{\mathbf{f}'', \mathbf{f}'} = \delta(\mathbf{f} - \mathbf{f}'). \quad (16.1)$$

Тогда с помощью этой матрицы можно разрешить уравнения (15.5), (15.6) относительно $\varphi_{\mathbf{f}}$ и Φ_{γ}

$$\left. \begin{aligned} \varphi_{\mathbf{f}} &= - \sum_{\mathbf{f}'} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} T_e n_{\mathbf{f}'}^0 + \sum_{\mathbf{f}', \gamma} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} R_{\mathbf{f}', \gamma} S_{\gamma} T_{\Phi} N_{\gamma}^0, \\ \Phi_{\gamma} &= - S_{\gamma} T_{\Phi} N_{\gamma}^0 + \sum_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} S_{\gamma} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} R_{\mathbf{f}, \gamma} T_e n_{\mathbf{f}}^0, \end{aligned} \right\} \quad (16.2)$$

или в более развёрнутом виде

$$\begin{aligned} \varphi_{\mathbf{f}} &= - \frac{\nabla \mu}{kT} \sum_{\mathbf{f}'} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \mathbf{v}_{\mathbf{f}'} \frac{dn_{\mathbf{f}'}^0}{dx_{\mathbf{f}'}} - \frac{\nabla T}{T} \sum_{\mathbf{f}'} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} \mathbf{v}_{\mathbf{f}'} x_{\mathbf{f}'} \frac{dn_{\mathbf{f}'}^0}{dx_{\mathbf{f}'}} + \\ &+ \frac{\nabla T}{T} \sum_{\mathbf{f}, \gamma} K_{\mathbf{f}, \mathbf{f}'} R_{\mathbf{f}', \gamma} S_{\gamma} \varepsilon_{\gamma} \mathbf{c}_{\gamma} \frac{dN_{\gamma}^0}{d\varepsilon_{\gamma}}, \end{aligned} \quad (16.3)$$

$$\Phi_T = \frac{\nabla \mu}{kT} \sum_{f, f'} K_{f, f'} S_T R_{f, f'} \mathbf{v}_{f'} \frac{dn_f^0}{dx_f} + \\ + \frac{\nabla T}{T} \sum_{f, f'} S_T K_{f, f'} R_{f, f'} \mathbf{v}_{f'} \mathbf{x}_{f'} \frac{dn_f^0}{dx_f} - \frac{\nabla T}{T} S_T \xi_T c_T \frac{dN_T^0}{d\xi_T}. \quad (16.4)$$

Обычно в теории металлов пренебрегают неравновесной частью распределения фононов. Впервые Л. Э. Гуревичем¹⁹ было показано, что такое приближение не всегда достаточно, так как во многих случаях учёт неравновесности распределения фононов становится необходимым для более полного описания явлений переноса в проводниках, в частности, — термоэлектрических явлений.

Добавочное возмущение функции распределения электронов под влиянием неравновесности фононов было им названо «увлечением» электронов фононами. Уравнение (16.3), как это следует из самого вывода, учитывает эффект «увлечения».

§ 17. Обобщённые законы электропроводности и теплопроводности в кинетической теории

Вычислим с помощью (16.3) и (16.4) плотности электрического тока и тока тепла. По определению

$$e j_i = e \sum_f \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f} v_f^i, \quad (17.1)$$

$$w_i = \sum_f \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f} \varepsilon_f v_f^i + \hbar \sum_T \Phi_T \frac{dN_T^0}{d\xi_T} \omega_T c_T^i, \quad (17.2)$$

$$i = 1, 2, 3,$$

где $e j_i$ и w_i — плотности электрического тока и потока энергии соответственно. Заменяя в (17.2) ε_f на $kT x_f + \mu$ и вспоминая определение теплового тока, данное в § 7, можно написать следующую формулу для компонент теплового тока:

$$q_i = kT \sum_f \varphi_f \frac{dn_f^0}{dx_f} x_f v_f^i + kT \sum_T \Phi_T \frac{dN_T^0}{d\xi_T} \xi_T c_T^i. \quad (17.3)$$

Если в (17.1) и (17.3) подставить решения (16.3) и (16.4) кинетических уравнений для электронов и фононов, то уравнения электрического и теплового токов приводятся к виду

$$e j_i = e a^{ii} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + e b^{ii} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad q_i = c^{ii} \frac{\partial \mu}{\partial x_i} + d^{ii} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (17.4)$$

уже знакомому нам из термодинамической теории, где коэффициенты имеют следующие значения:

$$\left. \begin{aligned}
 a^{il} &= -\frac{1}{kT} \sum_{f, f'} K_{f, f'} v_f^i v_{f'}^l \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}}, \\
 b^{il} &= -\frac{1}{T} \sum_{f, f'} K_{f, f'} v_f^i v_{f'}^l x_{f'} \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\
 &\quad + \frac{1}{T} \sum_{f, f', \gamma} K_{f, f'} R_{f', \gamma} S_\gamma v_f^i c_\gamma^l \xi_\gamma \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dN_\gamma^0}{d\xi_\gamma}, \\
 c^{il} &= -\sum_{f, f'} K_{f, f'} v_f^i v_{f'}^l x_f \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\
 &\quad + \sum_{f, f', \gamma} K_{f, f'} R_{f', \gamma} S_\gamma v_f^i c_\gamma^l \xi_\gamma \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dN_\gamma^0}{d\xi_\gamma}, \\
 d^{il} &= -k \sum_{f, f'} K_{f, f'} v_f^i v_{f'}^l x_f x_{f'} \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} + \\
 &\quad + k \sum_{f, f', \gamma} K_{f, f'} S_\gamma \left[R_{f', \gamma} v_f^i c_\gamma^l x_{f'} \xi_\gamma \frac{dn_f^0}{dx_f} \frac{dN_\gamma^0}{d\xi_\gamma} + \right. \\
 &\quad \left. + R_{f', \gamma} v_f^i c_\gamma^l x_f \xi_\gamma \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} \frac{dN_\gamma^0}{d\xi_\gamma} \right] - \\
 &\quad - k \sum_\gamma S_\gamma c_\gamma^l c_\gamma^i \xi_\gamma^2 \left(\frac{dN_\gamma^0}{d\xi_\gamma} \right)^2.
 \end{aligned} \right\} \quad (17.5)$$

В уравнениях (17.4) предполагается суммирование по дважды встречающимся индексам. Существенное значение имеет факт симметрии матрицы $L_{f, f'}$ и вытекающая отсюда симметрия обратной матрицы $K_{f, f'}$.

Действительно, в силу этой симметрии имеют место следующие соотношения:

$$a^{il} = a^{li}, \quad d^{il} = d^{li}, \quad c^{il} = T b^{il}. \quad (17.6)$$

Эти соотношения выражают собой принцип микроскопической обратимости (принцип симметрии кинетических коэффициентов) применительно к рассматриваемому случаю. Таким образом эффект «увлечения» не нарушает справедливости второго термоэлектрического соотношения (которое, как мы видели, эквивалентно равенству

$c^{ii} = T b^{ii}$). Это связано с тем обстоятельством, что хотя фононы непосредственно участвуют лишь в процессе переноса тепла (энергии), но не электричества, всё же опосредствованно, путём «увлечения» за собой электронов, они вызывают добавочный электрический ток — электрический ток «увлечения».

§ 18. Кинетические уравнения в случае высоких температур. Длина свободного пробега электронов

Вычисление в явном виде обратной матрицы $K_{f, f'}$, посредством которой мы выразили решение кинетических уравнений (15.5) и (15.6), сопряжено, вообще говоря, с чрезвычайными математическими трудностями, в особенности в интервале средних температур. Имея в виду, что нас интересует главным образом применение теории к полупроводникам, мы ограничимся сравнительно простым случаем высоких температур, который разберём в данном параграфе несколько подробнее.

Под термином «высокие температуры» понимаются температуры, намного превышающие температуру Дебая Θ . В этом случае средняя энергия фононов несравненно меньше средней энергии электронов:

$$\hbar \bar{\omega}_\gamma \ll \bar{\epsilon}_f.$$

Поэтому при высоких температурах можно в среднем «столкновения» электронов с фононами считать происходящими по законам упругого удара, так как в результате этих «столкновений» электроны, меняя направление своего движения, почти не меняют своей энергии. Кроме того, при высоких температурах электроны порождают и поглощают в основном только наиболее «крупные» фононы с энергией $\sim k\Theta$. Ограничиваясь рассмотрением изотропных сред, всегда можно вероятности переходов для электронов $W_{f, f'}$ писать в виде $W_{f, f'}(\cos \vartheta)$, где ϑ — угол между направлениями векторов $\mathbf{f}$ и $\mathbf{f}'$. То же самое относится, естественно, и к коэффициентам $R_{f, f'}$, S_γ и $L_{f, f'}$, связанным с $W_{f, f'}$ формулами (15.7), (15.8), (15.9). В случае высоких температур мы можем во всех этих формулах отбросить члены $\hbar \omega_\gamma$ в аргументах δ -функций как несущественные по сравнению с ϵ_f и $\epsilon_{f'}$ и заменить $(1 - e^{-\epsilon_\gamma})^{-1}$ на T/Θ , что также является следствием малости $\hbar \omega_\gamma$. Воспользуемся условием ортогональности матриц $K_{f, f'}$ и $L_{f, f'}$:

$$\begin{aligned} & \frac{2}{(2\pi)^3} \int K_{f, f''}(\cos \vartheta'') L_{f'' f'}(\cos \vartheta') f''^2 df'' \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi = \\ & = \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f - f')}{f'^2} \frac{\delta(\vartheta) \delta(\varphi)}{\sin \vartheta}, \quad (18.1) \end{aligned}$$

где ϑ'' — угол между направлениями $\mathbf{f}$ и $\mathbf{f}''$,

ϑ' — угол между направлениями $\mathbf{f}'$ и $\mathbf{f}''$,

ϑ — угол между направлениями $\mathbf{f}$ и $\mathbf{f}'$,

$\frac{2}{(2\pi)^3}$ — плотность состояний электронов в пространстве квазиимпульсов, причём при высоких температурах

$$L_{f', f'}(\cos \vartheta') = - \frac{\delta(f' - f'')}{f'^2} \frac{\delta(\vartheta') \delta(\varphi')}{\sin \vartheta'} 4\pi \frac{T}{\theta} \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} f'^2 \frac{df'}{d\varepsilon_{f'}} \times \\ \times \int W_{f, f'}(\cos \chi) \sin \chi d\chi - \frac{T}{\theta} \delta(\varepsilon_{f''} - \varepsilon_{f'}) W_{f', f'}(\cos \vartheta') \times \\ \times \left[\frac{1}{(e^{x_{f''}} + 1)(e^{-x_{f'}} + 1)} + \frac{1}{(e^{-x_{f''}} + 1)(e^{x_{f'}} + 1)} \right]. \quad (18.2)$$

Разложим $K_{f, f''}(\cos \vartheta'')$ в ряд по шаровым функциям:

$$K_{f, f''}(\cos \vartheta'') = \sum_{l=0}^{\infty} A_{f, f''}^l P_l(\cos \vartheta''). \quad (18.3)$$

Пользуясь теоремой сложения для шаровых функций, а также формулами (18.1) — (18.3), получим после несложных преобразований

$$K_{f, f'}(\cos \vartheta) = \frac{1}{2\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f - f')}{f^2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{(2l+1) P_l(\cos \vartheta)}{2B_{f'}^l}, \quad (18.4)$$

где

$$B_{f'}^l = - \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} f'^2 \frac{df'}{d\varepsilon_{f'}} \times \\ \times \frac{T}{\theta} \int W_{f, f'}(\cos \chi) [1 - P_l(\cos \chi)] \sin \chi d\chi.$$

Для кристаллов с центром симметрии в этом разложении остаются только члены нечётного порядка по l . Обычно ограничиваются первым членом, т. е. полагают

$$K_{f, f'}(\cos \vartheta) = \frac{3}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f - f')}{f'^2} \frac{\cos \vartheta}{B_{f'}^1}, \quad (18.5)$$

где

$$B_{f'}^1 = - \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi \frac{dn_{f'}^0}{dx_{f'}} f'^2 \frac{df'}{d\varepsilon_{f'}} \times \\ \times \frac{T}{\theta} \int W_{f, f'}(\cos \chi) (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi. \quad (18.6)$$

Итак, для нахождения обратной матрицы $K_{f, f'}(\cos \vartheta)$ необходимо знать вероятности переходов $W_{f, f'}$. Последние вычисляются с помощью теории возмущений.

Для нахождения φ_f необходимо ещё вычислить сумму

$$I_{f'} = \sum_{\gamma} R_{f', \gamma} S_{\gamma} \xi_{\gamma} (c_{\gamma})_y \frac{dN_{\gamma}^0}{d\xi_{\gamma}}$$

(градиент температуры и поле направлены вдоль оси y).

При высоких температурах верны приближённые равенства (см., например, ^{10, 19}):

$$\begin{aligned} S_{\gamma} &\cong -\frac{1}{\tau_{\Phi}} \frac{dN_{\gamma}^0}{d\xi_{\gamma}}, \\ S_{\gamma} \xi_{\gamma} \frac{dN_{\gamma}^0}{d\xi_{\gamma}} &\cong -\tau_{\Phi} \xi_{\gamma} \cong -\tau_{\Phi} \frac{\Theta}{T}, \\ (c_{\gamma})_y &\cong \bar{c} \frac{\gamma_y}{\gamma} = \bar{c} \frac{\gamma_y}{\frac{\hbar \omega_{\gamma}}{\hbar c}} \cong \hbar c^2 \frac{\gamma_y}{\hbar \Theta}. \end{aligned}$$

После несложных вычислений получаем:

$$I_{f'} = \frac{m^* \bar{c}^2}{kT} \tau_{\Phi} v_{f'} \cos \vartheta'' B_f^1, \quad (18.7)$$

где $\bar{c}$ — скорость звука, ϑ'' — угол между направлением f' и осью y , m^* — эффективная масса электрона.

Таким образом,

$$\varphi_f = \left[\frac{l_f}{kT} \frac{\partial \chi}{\partial y} + x_f \frac{l_f}{T} \frac{\partial T}{\partial y} + \frac{m^* \bar{c}^2}{kT^2} \tau_{\Phi} v_f \frac{\partial T}{\partial y} \right] \cos \vartheta, \quad (18.8)$$

где ϑ — угол между направлением f с осью y , l_f — так называемая длина свободного пробега электронов:

$$\begin{aligned} l_f &= \frac{v_f}{B_f^1} \frac{dn_f^0}{dx_f} = \\ &= \frac{\pi^3}{\hbar} \left[f^2 \left(\frac{\partial f}{\partial \xi_f} \right)^2 \frac{T}{T_0} \int_0^{\pi} W_{f, f'}(\cos \chi) (1 - \cos \chi) \sin \chi d\chi \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (18.9)$$

Последний член равенства (18.8), зависящий от релаксационных свойств системы фононов, учитывает так называемый эффект «увлечения» электронов фононами.

§ 19. Термоэлектрические явления в одновалентных металлах при высоких температурах

Своеобразие термоэлектрических явлений в металлах связано с большим вырождением электронного газа. В этом параграфе мы ограничимся рассмотрением простейших — одновалентных — металлов, в случае которых одноэлектронная схема, применяемая в кинетической теории, обычно приводит к удовлетворительным результатам. В этом случае удобно пользоваться методом эффективной массы, и связь между энергией и квазиимпульсом может быть записана в виде

$$\varepsilon_{\mathbf{f}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{f}^2}{2m}.$$

В связи с сильным вырождением электронного газа производная $(\partial n_{\mathbf{f}}^0 / \partial \varepsilon_{\mathbf{f}})$ будет отличной от нуля в небольшом интервале энергий внутри химического потенциала, что упрощает вычисления.

При этом необходимо учесть, что

$$\int \frac{dn_{\mathbf{f}}^0}{dx_{\mathbf{f}}} dx_{\mathbf{f}} = -1, \quad \int x_{\mathbf{f}}^2 \frac{dn_{\mathbf{f}}^0}{dx_{\mathbf{f}}} dx_{\mathbf{f}} = -\frac{\pi^2}{3}. \quad (19.1)$$

Тогда из (18.8) и (17.1), разлагая подинтегральные выражения в ряд по степеням $x_{\mathbf{f}}$ и ограничиваясь членами с $x_{\mathbf{f}}$ в степени не выше первой, получаем следующее уравнение для электрического тока (индекс у $\mathbf{j}$ отброшен):

$$e \mathbf{j} = ea \nabla \mu + eb \nabla T, \quad (19.2)$$

где

$$a = -\frac{1}{3\pi^2 \hbar} f_0^2 l_0, \\ b = -\frac{k^2 T}{9\hbar} \left(\frac{d}{d\varepsilon_{\mathbf{f}}} f^2 l_{\mathbf{f}} \right)_{\mathbf{f}=\mathbf{f}_0} - \frac{\bar{c}^2}{3\pi^2 T} f_0^3 \tau_{\Phi}, \quad (19.3)$$

а индекс «0» указывает на то, что соответствующие величины берутся при $x_{\mathbf{f}} = 0$, т. е. при $\varepsilon_{\mathbf{f}} = \mu_0$.

Согласно выводам термодинамической теории термоэлектрических явлений коэффициент обратимого тока энтропии (см. § 10)

$$S_j = \frac{b}{a} = \frac{1}{3} \pi^2 k^2 T \left[\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_{\mathbf{f}}} \frac{dl_{\mathbf{f}}}{d\varepsilon_{\mathbf{f}}} \right)_{\mathbf{f}=\mathbf{f}_0} \right] + \frac{\bar{c}^2 \hbar f_0}{T l_0} \tau_{\Phi}. \quad (19.4)$$

(В (19.4) учтена линейная зависимость f^2 от $\varepsilon_{\mathbf{f}}$.)

Согласно (18.9) выражение $T l_0$ от температуры не зависит. В том же приближении член $\frac{1}{l_{\mathbf{f}}} \frac{dl_{\mathbf{f}}}{d\varepsilon_{\mathbf{f}}}$ можно также считать не зависящим от

температуры. Что касается члена $\frac{1}{\mu_0}$, то, как известно, зависимость μ_0 от температуры в случае электронов в металле очень слабо выражена.

Температура входит в член с «увлечением» через время релаксации τ_Φ , относительно которого было показано¹⁹, что оно при высоких температурах обратно пропорционально температуре. Таким образом, поток энтропии создаётся двумя механизмами, один из которых приводит к эффекту $\sim T$, другой («увлечение») — к эффекту $\sim T^{-1}$. Этим открывается возможность объяснить отклонение $\alpha(T)$ от линейного закона, которое наблюдается иногда на опыте в металлах и которое не нашло себе отражения в рамках старых теорий, не учитывающих эффект «увлечения». Действительно из (19.4) и на основании (10.5) и (10.6) и (10.7) сразу следует, что

$$\Pi = \frac{1}{3e} \pi^2 k^2 T^3 \left[-\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] + \frac{c^2 \hbar f_0}{e l_0} \tau_\Phi, \quad (19.5)$$

$$\alpha = \frac{1}{3e} \pi^2 k^2 T \left[\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] + \frac{c^2 \hbar f_0}{e T l_0} \tau_\Phi, \quad (19.6)$$

$$\tau = \frac{1}{3e} \pi^2 k^2 T \left[-\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f} \right)_{f=f_0} \right] - \frac{c^2 \hbar f_0}{e T l_0} \tau_\Phi. \quad (19.7)$$

Из вида этих равенств можно сделать следующие выводы:

1. Член, учитывающий «увлечение», даёт всегда положительный эффект в случае явления Томсона и отрицательный — в случае явления Пельтье.

2. Добавочная термоэдс, связанная с «увлечением», всегда отрицательного знака и нелинейна по своей температурной зависимости.

3. Имеется возможность на основе измерения термоэдс оценить величину термоэдс, обусловленную «увлечением». Действительно, из (19.6), (19.7) и (2.3) следует, что

$$\tau_\Phi = \frac{e T l_0}{c^2 \hbar f_0} \left(\alpha - T \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right). \quad (19.8)$$

4. Знак термоэдс зависит от знака и величины члена $\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{d\varepsilon_f}$.

Если этот член положителен, то $\alpha < 0$. Если он отрицателен и притом такой, что по абсолютной величине является определяющим в равенстве (19.6), то знак α может измениться на противоположный. Таким образом, расчёт зависимости длины свободного пробега электрона от энергии приобретает первостепенное значение в теории термоэлектрических явлений. Этот расчёт сводится к нахождению вероятностей переходов электрона под действием возмущающего потенциала колеблющихся ионов (атомов) методами теории возмущения.

Простейшим предположением, которое можно высказать относительно возмущающего потенциала колеблющихся атомов, такое: ионы колеблются вместе с окружающими их электронными «облаками» как единый упругий континуум (так называемая модель «деформируемых» ионов). Для некоторых одновалентных металлов такая схема удовлетворительно описывает основные черты взаимодействия электрона в металле со средой и даёт следующий результат:

$$I_f \sim \varepsilon_f^2. \quad (19.9)$$

Подставляя (19.9) и (19.6) в (19.7) и отвлекаясь от члена «увлечения», мы получаем известные в электронной теории металлов соотношения

$$\Pi = \frac{1}{e} \pi^2 k^2 T^2 \frac{1}{\mu_0},$$

$$\alpha = \tau = \frac{1}{e} \pi^2 k^2 T \frac{1}{\mu_0}, \quad (19.10)$$

из которых следует, что при высоких температурах α и τ должны быть отрицательными и пропорционально убывать с ростом температуры.

В табл. I приведено сравнение теоретических и опытных резуль-

Таблица I*)

Металл	$t^\circ \text{C}$	$\alpha_{\text{эксп}} \cdot 10^6$ <i>вольт</i> <i>град</i>	$\alpha_{\text{теор}} \cdot 10^6$ <i>вольт</i> <i>град</i>	$\left(\frac{\tau}{T}\right)_{\text{эксп}} \times$ $\times 10^6$ <i>вольт</i> <i>град</i>	$\left(\frac{\tau}{T}\right)_{\text{теор}} \times$ $\times 10^6$ <i>вольт</i> <i>град</i>
Na	400	-4	-8,8	-0,0282	-0,023
K	100	-7,25	-4,5	-0,0275	-0,036
Rb	200	-10	-6,9	0,069	0,041
Cs	400	-6	-8,8	-0,062	0,048
Li	400	+41,2	-8,8	+0,040	0,016

татов для α и τ в случае Na, K, Rb, Cs, Li при высоких температурах (превышающих точки плавления этих металлов). Графики на рис. 6 показывают также, что температурный ход термоэдс и коэффициента Томсона (α выражено в *мкв/град*) по порядку величины согласуется с предсказаниями теории в области жидкого состояния этих металлов.

Как видно из таблицы и графиков, $\tau_{\text{теор}}$ довольно хорошо предсказывает экспериментальные результаты за исключением Li. Совпадение гораздо хуже в случае термоэдс, хотя и здесь теоретические

*) Данные в таблице I подсчитаны на основе экспериментальных кривых, приведённых в работе 2^а.

и опытные значения совпадают по порядку величины и по знаку (за исключением Li).

В некоторых работах послевоенных лет²¹ имеются указания на то, что коэффициент Томсона является линейной функцией температуры при $T \gg \Theta$ не только для щелочных металлов, но также и для некоторых металлов более сложной структуры (Au, Ag, Cu, Pd).

Модель «деформируемых» ионов, на основании которой были получены предыдущие результаты, не учитывает того обстоятельства, что по сравнению с тяжёлыми атомными остатками электроны движутся почти безинерционно вследствие большого различия в массах. Отсюда следует, что задачу о вычислении возмущающего потенциала правильнее было бы ставить следующим образом: движение атомов рассматривать квазистатически и для каждой конфигурации атомов находить самосогласованный потенциал электронов, так как последние, безинерционно следуя за движением атомов, успевают перераспределиться так, чтобы их потенциальная энергия в поле атомов была в каждый момент времени минимальной (адиабатическое приближение). Такая физическая схема была положена в основу расчёта электропроводности щелочных металлов Бардиным²² и Серовой²³. Серова рассчитала также эффект Томсона для лития²⁴. В работе²² в качестве волновых функций для электронов взяты плоские немодулированные волны. Это приводит к следующему результату:

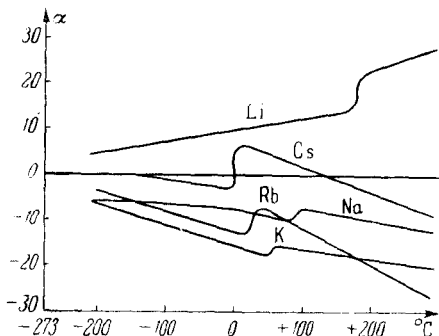


Рис. 6.

$$\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{dz_f} \right)_{f=f_0} = \frac{3 - 0,06}{\mu_0},$$

вместо $3/\mu_0$, которые получаются в теории «деформируемых» ионов. Таким образом в этом случае эффект безинерционного перераспределения электронов приводит к очень малой поправке.

В работах Серовой по электропроводности и эффекту Томсона в Li были использованы уточнённые волновые функции электронов²⁵.

В результате было получено следующее:

$$\frac{1}{\mu_0} + \left(\frac{1}{l_f} \frac{dl_f}{dz_f} \right)_{f=f_0} = \frac{3 - 4,8}{\mu_0}.$$

Таким образом эффект перераспределения валентных электронов лития оказался преобладающим. Учитывая ещё эффект «увлечения», Серова сумела удовлетворительным образом объяснить аномалию в знаке коэффициента Томсона в случае лития. Учёт уточнённых волновых функций валентных электронов даёт также лучшее совпадение теоретических и экспериментальных значений для электропроводности Li^{33} . Возможно, что недостаточное согласие между теоретически вычисленными и экспериментальными значениями α для щелочных металлов связано именно с тем обстоятельством, что поведение электронов проводимости описывается обычными блоховскими, а не более точными волновыми функциями.

§ 20. Равновесие электронов в полупроводниках

В металлах число носителей тока, а следовательно, и химический потенциал постоянны и почти не зависят от температуры. Коренное отличие полупроводников от металлов состоит в том, что в случае полупроводников в явлениях переноса участвуют электроны как основной зоны, так и зоны проводимости, причём в запрещённую полосу ещё могут попасть различные «примесные» (в общем смысле слова) уровни энергии.

При изменении температуры полупроводника электроны перераспределяются между нормальной зоной, зоной проводимости и примесными уровнями. Поэтому число носителей тока в полупроводниках сильно зависит от температуры.

Как известно, химический потенциал равновесной системы электронов может быть найден из соотношения

$$\frac{2}{(2\pi)^3} \int n_f^0 f^2 df d\Omega = n, \quad (20.1)$$

где n — плотность электронов, а областью интегрирования в случае полупроводников служит основная зона, «примесные» уровни и зона проводимости.

В зависимости от того или иного конкретного вида спектра энергии полупроводника, а также в зависимости от температуры, можно из (20.1) получить различные зависимости между n и химическим потенциалом μ_0 . От температуры полупроводника, вернее от отношения средней тепловой энергии kT к ширине различных запрещённых участков в спектре энергии зависит (согласно принципу Больцмана) участие электронов из тех или иных участков энергетического спектра в явлениях переноса.

Вывод зависимости μ_0 от n для различных конкретных случаев имеется в известном обзоре Давыдова и Шмункевича³⁶. Мы приведём здесь только краткий перечень некоторых наиболее важных для нас формул, справедливых при температурах, далёких от вырождения газа, когда верна статистика Больцмана.

а) Чистый полупроводник без примесей:

$$\mu_0 = -\frac{\Delta\varepsilon}{2} - \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{m_-^*}{m_+^*} \right)^{3/2}, \quad (20.2)$$

где m_-^* , m_+^* — эффективные массы электронов и дырок, $\Delta\varepsilon$ — ширина запрещенной зоны. Если обозначить плотности электронов и дырок через $n_{\pm}$, то

$$n_- = n_+ = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{1}{h^3} \left(\sqrt{m_-^* m_+^*} kT \right)^{3/2} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}}. \quad (20.3)$$

б) Примесной электронный полупроводник либо примесной дырочный полупроводник при температурах, далёких от насыщения:

$$\mu_0 = -\frac{\Delta\varepsilon}{2} + kT \ln \frac{n_0^{1/2} h^{3/4}}{2^{1/2} (2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/4}}, \quad (20.4)$$

$$n = \frac{2^{1/2} n_0^{1/2} (2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{2kT}}, \quad (20.5)$$

где n_0 — плотность примесных электронов, $\Delta\varepsilon$ — энергетический зазор между уровнями примесей и краем электронной либо дырочной зон.

Обычно зависящие от температуры члены в формулах (20.2) и (20.4) малы и уровень химического потенциала проходит либо посередине между нормальной зоной и зоной проводимости (непримесной полупроводник), либо посередине между локальными уровнями и зоной, в которой находятся носители заряда (зона проводимости — в случае электронной проводимости и нормальная зона — в случае дырочной).

в) Полупроводник нейбуровского типа:

$$\mu_0 = -\Delta\varepsilon + kT \ln \frac{n_0 + \nu}{2(n_0 - \nu)}, \quad (20.6)$$

$$n = \frac{n_0 + \nu}{n_0 - \nu} \frac{(2\pi m_{\pm}^* kT)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}, \quad (20.7)$$

где n_0 — число примесных уровней, ν/n_0 — степень их заполнения.

§ 21. Термоэлектрические явления в полупроводниках с атомной решёткой

В случае полупроводников с атомной решёткой взаимодействие электронов проводимости со средой имеет в основном тот же характер, что и для металлов, так как оно обусловлено «столкновениями» с фононами акустической ветви. Отличие от рассмотренного случая металлов состоит, во-первых, в разнообразии конкретных механизмов, обуславливающих электропроводность (электронная, дырочная, примесная проводимости), во-вторых, — в факте

отсутствия вырождения электронного газа в полупроводниках (малое число носителей тока) при обычных температурах.

В настоящем параграфе мы рассмотрим полупроводники со смешанным типом проводимости. Термоэлектрические явления в электронных либо дырочных полупроводниках получаются из общей схемы как частные случаи. Если за начало отсчёта энергий принять дно зоны проводимости и обозначить через μ_0 химический потенциал электронов, то химический потенциал дырок будет $-\Delta\varepsilon - \mu_0$, где $\Delta\varepsilon$ — ширина энергетического зазора между электронной и дырочной зонами. В отсутствие вырождения электроны и дырки подчиняются распределению Больцмана:

$$\begin{aligned} n_i^0 &= e^{-x_i}, & n_{i'}^0 &= e^{-x_{i'}}, & (21.1) \\ \text{для электронов} & & \text{для дырок} & \end{aligned}$$

где

$$x_i = \frac{\varepsilon_i - \mu_0}{kT}, \quad x_{i'} = \frac{\varepsilon_{i'} + \Delta\varepsilon + \mu_0}{kT}. \quad (21.2)$$

Так как условие равновесия между этими двумя системами учтено в химическом потенциале, мы можем рассматривать электроны и дырки как две независимые системы и написать для каждой из них обобщённые законы электропроводности вполне аналогично тому, как мы это делали для случая щелочных металлов при высоких температурах, пользуясь опять понятием длины свободного пробега электронов.

Рассеяние электронных волн в полупроводниках может быть вызвано не только колебаниями решётки (рассеяние на акустических либо оптических фононах), но также различными включениями, нарушениями порядка в решётке и т. д. (примеси). Этот второй источник рассеяния в случае металлов не играет существенной роли при обычных температурах, так как соответствующая длина свободного пробега очень велика ($l \sim 0,1$ см) сравнительно с длиной свободного пробега электронов, рассеиваемых фононами, и поэтому он начинает сказываться в металлических сплавах только при очень низких температурах, когда обе длины свободного пробега становятся соизмеримыми. В некоторых полупроводниках рассеяние электронов на примесях, как центрах рассеяния, может сказаться уже при комнатных температурах. При этом, так же как и в металлических сплавах при низких температурах, необходимо различать между собой ионизированные (более действенные) от неионизированных примесей.

В отличие от металлов, когда существенную роль при оценке потенциала возмущения играет перераспределение системы электронов, в поле колеблющихся атомов в случае полупроводников с атомной решёткой потенциал возбуждения обусловлен только

смещениями атомов. Вычисления показывают, что вероятность перехода для электронов получается обратно пропорциональной средней скорости электронов, и, следовательно, длина свободного пробега от скорости не зависит и имеет следующий вид:

$$\frac{1}{l} = \frac{4}{9\pi} \cdot \frac{kTm^{*2}}{\hbar^4 c^2 n_0 M} C^2, \quad (21.3)$$

где n_0 — число элементарных ячеек в единице объема кристалла,

M — масса атомов в элементарной ячейке,

C^2 — так называемый «интеграл взаимодействия» в теории деформируемых ионов.

Таким образом, $l \sim T^{-1}$.

Интересно отметить, что если элементарная ячейка атомного кристалла содержит больше одного атома (2 атома, например, в случае алмаза), то в таком кристалле могут иметь место не только акустические, но также и оптические (хотя и не поляризационные: атомы элементарной ячейки одинаковы!) колебания.

В атомных кристаллах с большими дебаевскими температурами (1800° К — в случае алмаза) оптические фононы, естественно, можно считать практически не взаимодействующими с электронами проводимости вплоть до высоких температур. Этого нельзя уже сказать относительно Ge и Si, дебаевские температуры которых лежат гораздо ближе к комнатным температурам.

Что касается взаимодействия электронов с примесями, установлено²⁷, что $l_{\text{ип}}$ (длина пробега на ионизированных примесях) и $l_{\text{нп}}$ (длина пробега на неионизированных примесях) отличаются от l (длина пробега для взаимодействия с фононами) зависимостью от энергии рассеиваемых электронов и поэтому соответствующие средние длины пробега отличаются зависимостью от температуры. (Отметим, что в металлических сплавах $l_{\text{ип}}$ и $l_{\text{нп}}$ от температуры не зависят вследствие сильного вырождения электронного газа.)

А именно, $l_{\text{ип}} \sim \varepsilon_f^2$, $l_{\text{нп}} \sim \varepsilon_f^{1/2}$. $l_{\text{ип}}$ и $l_{\text{нп}}$ зависят, кроме того, от концентраций соответствующих примесей, а также от степени их упорядоченности. При небольших концентрациях примесей длину свободного пробега электронов можно представить, очевидно, в следующем виде:

$$\frac{1}{L} = \frac{1}{l} + \frac{1}{l_{\text{ип}}} + \frac{1}{l_{\text{нп}}}.$$

В дальнейшем, эффектом рассеяния электронов на незаряженных центрах можно пренебречь по сравнению с рассеянием на заряженных центрах. Мы не станем также учитывать «увлечения» электронов фононами, так как, повидимому, оно не играет существенной роли в случае полупроводников²⁸. (Оценку члена «увлечения» мы произведём несколько ниже.)

Выражение для суммарного электрического тока, получающееся при наложении друг на друга токов электронов и дырок, имеет вид:

$$ej = e^2 a E + eb \nabla T, \quad (21.4)$$

где

$$a = -\frac{\hbar}{3\pi^2 kT} \left[\frac{1}{m_-^*} \int L_f f^3 \frac{dn_f^0}{dx_f} df + \frac{1}{m_+^*} \int L_f' f'^3 \frac{dn_f'^0}{dx_f'} df' \right], \quad (21.5)$$

$$b = -\frac{\hbar}{3\pi^2 T} \left[\frac{1}{m_-^*} \int L_f x_f f^3 \frac{dn_f^0}{dx_f} df + \frac{1}{m_+^*} \int L_f' x_f' f'^3 \frac{dn_f'^0}{dx_f'} df' \right], \quad (21.6)$$

$$e > 0.$$

В (21.5) и (21.6) первые интегралы берутся по всем электронным, вторые — по всем дырочным состояниям.

В результате интегрирования получаем:

$$a = \frac{1}{3kT} [\overline{L_- v_- n_-} + \overline{L_+ v_+ n_+}] = \frac{1}{e} (u_- n_- + u_+ n_+), \quad (21.7)$$

$$b = \frac{1}{3kT^2} \left\{ (\epsilon \overline{L_- v_-} + \nu_0 \overline{L_- v_-}) n_- - [\epsilon \overline{L_+ v_+} + (\Delta\epsilon + \nu_0) \overline{L_+ v_+}] n_+ \right\}, \quad (21.8)$$

где $u_{\pm}$ — подвижности дырок и электронов соответственно. Горизонтальными чёрточками обозначено усреднение соответствующих величин по распределениям (21.1).

В случае непримесных атомных полупроводников либо при таких температурах и концентрациях примесей, когда эффектом рассеяния электронов на примесях можно пренебречь, $L_{\pm} = L$, причём $L_{\pm}$, как было отмечено выше, от энергии не зависит.

Поэтому

$$u_{\pm} = \frac{4}{3} \frac{eL}{(2\pi m_{\pm}^* kT)^{1/2}} \sim T^{-3/2}, \quad (21.9)$$

$$b = \frac{1}{eT} \left\{ (2kT - \nu_0) u_- n_- - [2kT + (\nu_0 + \Delta\epsilon)] u_+ n_+ \right\}. \quad (21.10)$$

В тех случаях, когда $L_{\text{ин}}$ сравнима по своей величине с L , подвижность u приобретает более сложную зависимость от температуры, а именно

$$u = a_1 T^{-3/2} + a_2 T^{-3/2}.$$

У многих веществ (например, Si, Ge, Mg_2Sn) обнаруживается именно такая температурная зависимость u ^{29,30}.

Можно теперь оценить роль «увлечения», взяв отношение

$$\frac{b_2}{b_1} \approx \frac{\frac{m_-^* \bar{c}^2 \tau_\Phi}{3 k T^2} n_- \bar{v}_-^2}{\frac{I_-}{3 k T^2} n_- \mu_0 \bar{v}_-} = 3 \frac{k T}{\mu_0} \frac{\bar{c}}{\bar{v}_-} \frac{I_\Phi}{I_-} \ll 1,$$

так как

$$\mu_0 \ll k T, \quad \bar{c} \ll \bar{v}_-.$$

Здесь b_2 — коэффициент при ∇T в уравнении для электрического тока «увлечения» [см. (19.2)], b_1 — соответствующий коэффициент в уравнении (21.4), не учитывающем «увлечения»,

$$I_\Phi = \bar{c} \tau_\Phi.$$

Таким образом, при преобладании одного какого-либо сорта носителей тока член «увлечения» заведомо очень мал.

Из (21.4) с учётом (21.7) и (21.10) следует, что

$$S_j = \frac{e}{\sigma} \left[\frac{2kT - \mu_0}{T} u_- n_- - \frac{2kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon}{T} u_+ n_+ \right], \quad (21.11)$$

где $\sigma = e(u_- n_- + u_+ n_+)$ — удельная электропроводность.

Из (21.11) непосредственно получаются термоэлектрические коэффициенты

$$\alpha = - \frac{1}{T\sigma} \left[(2kT - \mu_0) u_- n_- - (2kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+ n_+ \right], \quad (21.12)$$

$$\Pi = - \frac{1}{\sigma} \left[(2kT - \mu_0) u_- n_- - (2kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+ n_+ \right], \quad (21.13)$$

$$\tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}. \quad (21.14)$$

Характерные особенности того или иного типа полупроводников учитываются в формулах (21.12) — (21.14) посредством μ_0 и m^* . Так, например, для случая непримесного полупроводника

$$n_- = \frac{2}{h^3} (2\pi m_-^* kT)^{3/2} e^{-\frac{\mu_0}{kT}},$$

$$n_+ = \frac{2}{h^3} (2\pi m_+^* kT)^{3/2} e^{-\frac{\Delta\varepsilon + \mu_+}{kT}},$$

и формулы (21.12) и (21.13) преобразовываются к следующему

виду (впервые выведены Н. Л. Писаренко²⁶):

$$\alpha = \frac{k}{\sigma} \left\{ \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_+^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_+} \right] u_+ n_+ - \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_-^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_-} \right] u_- n_- \right\}, \quad (21.15)$$

$$\Pi = \frac{kT}{\sigma} \left\{ \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_+^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_+} \right] u_+ n_+ - \left[2 + \ln \frac{(2\pi m_-^* kT)^{3/2}}{4\pi^3 \hbar^3 n_-} \right] u_- n_- \right\}. \quad (21.16)$$

При наличии носителей одного знака эти формулы упрощаются

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \pm \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(\pi m^* kT)^{3/2}}{\hbar^3 n} \right], \\ \Pi &= \pm \frac{kT}{e} \left[2 + \ln \frac{2(\pi m^* kT)^{3/2}}{\hbar^3 n} \right], \end{aligned} \right\} \quad (21.17)$$

где знак « $\pm$ » относится к дырочному, а « $-$ » к электронному полупроводникам.

Для примесных полупроводников с преобладанием носителей какого-либо знака имеем:

$$\alpha = \pm \frac{1}{e} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{2T} + k \ln \frac{n_{\pm}}{n_0} \right). \quad (21.18)$$

При температурах, далёких от температуры вырождения, $\Delta\varepsilon \gg kT$. В этом случае, рассматривая примесные полупроводники, можно формулы (21.12) и (21.13) упростить непосредственно. Положив $n_0 = \frac{1}{2} \Delta\varepsilon$ и отбрасывая члены, содержащие kT , получаем:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= - \frac{\Delta\varepsilon}{2T\sigma} (u_- n_- - u_+ n_+), \\ \Pi &= - \frac{\Delta\varepsilon}{2\sigma} (u_- n_- - u_+ n_+). \end{aligned} \right\} \quad (21.19)$$

В случае преобладания носителей какого-либо знака имеем:

$$\alpha = \pm \frac{\Delta\varepsilon}{2eT}, \quad \Pi = \pm \frac{\Delta\varepsilon}{2e}, \quad (21.20)$$

откуда

$$\tau = \pm \frac{\Delta\varepsilon}{2eT}$$

(верхний знак — для случая дырочного механизма тока, нижний — для случая электронного).

Из выписанных выше формул видно, что термоэлектрические эффекты, связанные с различными механизмами проводимости, обладают различными знаками, что вызывает частичную (а иногда и полную) взаимную компенсацию эффектов.

Из (21.19) следует также, что для примесных полупроводников с одним механизмом проводимости зависимость $\alpha = \alpha\left(\frac{1}{T}\right)$ должна быть в основном линейной. Такая зависимость действительно наблюдается на опыте у многих полупроводниковых веществ в определённых интервалах температуры³¹. При наличии как электронной, так и дырочной проводимостей такой простой зависимости $\alpha\left(\frac{1}{T}\right)$ уже не следует ожидать. Температурная зависимость α ещё более осложняется, если роль примеси начинают играть центры рассеяния электронов (см., например,³²). На опыте были действительно обнаружены самые разнообразные зависимости $\alpha(T)$, однако не всегда удаётся связать их с определёнными выводами настоящей теории. Подробнее об этом будет сказано в § 26.

§ 22. Термоэлектрические явления в ионных полупроводниках

В ионных полупроводниках, когда элементарная ячейка кристалла состоит из ионов различной полярности и с отличными друг от друга массами, кроме акустических колебаний (с линейной зависимостью частоты от квазиимпульса), существуют также и так называемые оптические или поляризационные колебания.

Рассеяние электронов на фононах в ионных кристаллах в отличие от валентных происходит в основном на оптических фононах, так как энергия взаимодействия вследствие возникновения дипольного электрического момента гораздо больше энергии взаимодействия с акустическими колебаниями, где такой момент не возбуждается.

Оказывается, что, так же как и в металлах, рассеяние электронов вызывают только наиболее длинноволновые, продольные колебания. Поэтому для расчёта возмущающего потенциала можно поступить следующим образом: вектор оптической поляризации, связанный с нормальными колебаниями равноимённых ионов, можно считать «размазанным» по пространству и находить добавочный потенциал, вызванный поляризацией в предположении поляризованного континуума. Вероятности перехода электронов вследствие взаимодействия с продольными оптическими фононами находятся затем с помощью этого возмущающего потенциала по обычным правилам. При этом принимают, что в спектре оптических колебаний имеется только одна частота ω_0 , совпадающая с максимальной. Следует различить два случая.

а) $\hbar\omega_0 \gg kT$. В этом случае электроны могут излучать фононы, только будучи предварительно возбуждены. Но время пребывания электрона в возбуждённом состоянии

$$\sim \frac{N_{\uparrow}}{N_{\uparrow} + 1} = e^{-\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \ll 1,$$

так что, рассматривая акты возбуждения электрона (поглощение кванта $\hbar\omega_0$) и последующий акт испускания несколько отличного от $\hbar\omega_0$ фонона как один процесс «столкновения», мы приходим к той же картине, которая имелась в случае металлов при высоких температурах, т. е. процессы «столкновения» между электронами и фононами можно рассматривать как «упругие», с резкими изменениями направления движения первых.

б) $\hbar\omega_0 \ll kT$. На первый взгляд кажется, что в этом случае принципиального отличия от случая металлов нет, если не считать тот факт, что место акустических фононов сейчас занимают оптические. Однако это не совсем так. Расчёты показывают, что в ионных кристаллах

$$\frac{1}{l_{\uparrow}} = \frac{\pi e^4 m_{\pm}^*}{\hbar M d^3 \omega_0} \frac{1}{\varepsilon_{\uparrow}} \cdot \left\{ \begin{array}{ll} 1 + 2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}, & \varepsilon_{\uparrow} \gg \hbar\omega_0, \\ \frac{\hbar\omega_0}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}}, & \varepsilon_{\uparrow} \ll \hbar\omega_0, \end{array} \right\} \quad (22.1)$$

где d — расстояние между ионами, M — приведённая масса ионов:

$$\frac{1}{M} = \frac{1}{M^{+}} + \frac{1}{M^{-}}.$$

Из (22.1) видно, что при $\varepsilon_{\uparrow} = kT \gg \hbar\omega_0 = k\Theta$

$$\frac{\varepsilon_{\uparrow}}{1 + 2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}} \cong \frac{k\Theta}{2}.$$

Наоборот, при $\varepsilon_{\uparrow} = kT \ll \hbar\omega_0 = k\Theta$

$$\frac{\varepsilon_{\uparrow}}{1 + 2 \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right)^{-1}} \cong kT e^{\frac{\Theta}{T}}.$$

Θ многих солей лежит обычно в пределах от 300° до 800° К. Численный подсчёт показывает, что только при $kT \ll \hbar\omega_0$ длина свободного пробега достаточно велика по сравнению с постоянной решётки, тогда как при $T = \Theta$ и выше длина свободного пробега по порядку величины меньше постоянной решётки и понятие свободного пробега так же, как и вся развитая кинетическая схема, теряют физический смысл.

Мы ограничимся поэтому рассмотрением только случая $kT \ll \hbar\omega_0$, что для многих полупроводников достаточно, так как этот интервал может включать температуры вплоть до 500—600° K.

Приведём окончательную формулу длины свободного пробега для взаимодействия электронов с фононами при $kT \ll \hbar\omega_0$

$$l_f = \frac{3(n^2 - \epsilon'_0 + 1)}{n^2 - \epsilon'_0} \left(\frac{\epsilon_f}{\hbar\omega_0} \right)^{1/2} \frac{\hbar^2}{m_{\pm}^* e^2} \left(e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1 \right), \quad (22.2)$$

откуда средняя длина свободного пробега равновесных электронов

$$l_{\pm} = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{n^2 - \epsilon'_0 + 1}{n^2 - \epsilon'_0} \frac{\hbar^2}{m_{\pm}^* e^2} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^{1/2} \left(e^{\frac{\Theta}{T}} - 1 \right). \quad (22.3)$$

Здесь n — показатель преломления, ϵ'_0 — диэлектрическая постоянная среды.

В области применимости этой формулы $e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} \gg 1$ и единицу в (22.3) можно отбросить. Тогда

$$l_f = l_0^{\pm} \left(\frac{\epsilon_f}{\hbar\omega_0} \right)^{1/2} e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}}, \quad (22.4)$$

где

$$l_0 = \frac{6}{\sqrt{\pi}} \frac{n^2 - \epsilon'_0 + 1}{n^2 - \epsilon'_0} \frac{\hbar^2}{m_{\pm}^* e^2}. \quad (22.5)$$

Мы можем теперь повторить все те вычисления, которые проведены для атомных полупроводников при нахождении термоэлектрических коэффициентов.

Окончательно получим:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{5}{3} kT - \mu_0 \right) u_- n_- - \left(\frac{5}{3} kT + \mu_0 + \Delta\epsilon \right) u_+ n_+ \right], \\ \Pi &= T\alpha, \quad \tau = T \frac{\partial \alpha}{\partial T}, \\ u_{\pm} &= \frac{e l_0 e^{\Theta/T}}{\sqrt{2 m_{\pm}^* k \Theta}}, \end{aligned} \right\} \quad (22.6)$$

причём, как и в предыдущем параграфе, конкретное строение энергетического спектра того или иного полупроводникового вещества учитывается посредством параметров μ_0 , $m_{\pm}^*$, Θ .

В поляронной модели ионных полупроводников, разработанной С. И. Пекаром¹, получаются несколько иные выражения для средней длины свободного пробега и подвижности носителей (поляронов)

при $kT < \hbar\omega_0$, а именно

$$\frac{1}{\tau_{\text{пол}}} = - \frac{ce^2 \sqrt{2} M^* \omega_0}{\hbar^{3/2} v_n} \frac{(1 + 1/7x)^2}{(1+x)^8} (e^{\frac{\hbar}{kT}} - 1)^{-1}, \quad (22.7)$$

$$u_{\text{пол}} = u_0 e^{\frac{\hbar}{kT}}, \quad (22.8)$$

где M^* — масса полярона, v_n — его средняя скорость дрейфа,

$$x = 0,116 \frac{\mu e^4 c^2}{\hbar^3 \omega_0}, \quad u_0 = \left(\frac{\hbar}{M^*} \right)^{3/2} \frac{1}{ce \sqrt{2} \omega_0} \frac{(1+x)^8}{(1+1/7x)^2}. \quad (22.9)$$

§ 23. Функции распределения при наличии слабых магнитных полей

Кинетические уравнения для электронов и фононов при наличии слабых магнитных полей легко могут быть решены методом обратной матрицы для случая высоких температур. При этом под слабыми магнитными полями понимаются поля, незначительным образом искажающие первоначальный энергетический спектр электронов³³. Действительно, сохраняя обозначения, введенные в § 18, член $(\partial n_{\mathbf{f}} / \partial t)_{\text{вн}}$ имеет в данном случае следующий вид:

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{f}}}{\partial t} \right)_{\text{вн}} = T_e n_{\mathbf{f}}^0 + \frac{e}{m^* c_1} \frac{dn_{\mathbf{f}}^0}{dx_{\mathbf{f}}} [\mathbf{f} \mathbf{H}] \nabla_{\mathbf{f}} \varphi_{\mathbf{f}},$$

где c_1 — скорость света в пустоте.

После элементарных преобразований его удаётся представить в виде

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{f}}}{\partial t} \right)_{\text{вн}} = T_e n_{\mathbf{f}}^0 - \frac{e}{m^* c_1} \int \frac{dn_{\mathbf{f}'}^0}{dx_{\mathbf{f}'}} [\mathbf{f}' \mathbf{H}] \varphi_{\mathbf{f}'} \nabla_{\mathbf{f}'} \delta(\mathbf{f}' - \mathbf{f}) (d\mathbf{f}'). \quad (23.1)$$

Пусть магнитное поле $\mathbf{H}$ направлено по оси z ($H_x = H_y = 0$, $H_z = H$). Обозначим через (χ, ψ) , (χ', ψ') и (χ'', ψ'') координаты векторов $\mathbf{f}$, $\mathbf{f}'$ и $\mathbf{f}''$ соответственно, а через (ϑ, φ) , (ϑ', φ') , (ϑ'', φ'') соответственно, углы между направлениями следующих пар векторов: $(\mathbf{f}, \mathbf{f}')$, $(\mathbf{f}, \mathbf{f}'')$, $(\mathbf{f}', \mathbf{f}'')$.

Тогда условие ортогональности прямой и обратной матриц может быть представлено в виде

$$\begin{aligned} & \int \left[L_{\mathbf{f}, \mathbf{f}''} (\cos \vartheta') K_{\mathbf{f}', \mathbf{f}''} \frac{2}{(2\pi)^3} f''^2 \sin \vartheta'' + \right. \\ & \left. + \frac{eH}{m^* c_1} \frac{\partial K_{\mathbf{f}', \mathbf{f}}}{\partial \psi''} \frac{dn_{\mathbf{f}''}^0}{dx_{\mathbf{f}''}} \delta(f'' - f) \delta(\vartheta'') \delta(\varphi'') \right] df'' d\vartheta'' d\varphi'' = \\ & = \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f' - f)}{f^2} \frac{\delta(\vartheta) \delta(\varphi)}{\sin \vartheta}. \quad (23.2) \end{aligned}$$

Если разложить $K_{f', f'}$ и $L_{f, f'}$ в ряды по шаровым функциям

$$K_{f', f'} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} A_{f', f'}^{l, m} P_l^m(\cos \chi'') P_l^m(\cos \chi') e^{im(\psi'' - \psi')}, \quad (23.3)$$

$$L_{f, f'} = L_{f, f'}(\cos \vartheta') = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^{+k} B_{f, f'}^k P_k^m(\cos \chi) P_k^m(\cos \chi') \times \\ \times e^{in(\psi - \psi')} \quad (23.4)$$

и подставить разложения (23.2), то после несложных, но громоздких вычислений мы найдём:

$$K_{f, f'} = \frac{1}{2\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f' - f)}{f^2} \sum_{l=1}^{\infty} \left\{ \frac{2l+1}{2} \frac{P_l(\cos \chi) P_l(\cos \chi')}{B_f^l} + \right. \\ \left. + 2 \sum_{m=1}^l \frac{P_l^m(\cos \chi) P_l^m(\cos \chi')}{(B_f^l)^2 + m^2 \left(\frac{eH}{m^* c_1} \frac{dn_f^0}{dx_f} \right)^2} \left[B_f^l \cos m(\psi - \psi') - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{eH}{m^* c_1} \frac{dn_f^0}{dx_f} \sin m(\psi - \psi') \right] \right\}. \quad (23.5)$$

Из (23.5) видно, что $K_{f, f'}$ симметрично относительно замены $f \rightleftharpoons f'$ только при условии одновременной перемены знака H :

$$K_{f, f'}(H) = K_{f', f}(-H), \quad (23.6)$$

поэтому вытекающие из вида (17.5) соотношения (17.6) принимают в данном случае вид³⁴:

$$\left. \begin{aligned} a^{il}(H) &= a^{il}(-H), \\ T b^{il}(H) &= c^{li}(-H), \\ d^{il}(H) &= d^{li}(-H). \end{aligned} \right\} \quad (23.7)$$

Равенства (23.7) представляют собой выражение принципа симметрии кинетических коэффициентов для случая магнитных полей.

В уравнении (23.5) (по аналогии с § 18) достаточно ограничиться первым членом ряда по l .

Тогда мы получаем:

$$K_{f, f'} = -\frac{3}{4\pi} \frac{(2\pi)^3}{2} \frac{\delta(f' - f)}{f'^2} \left(\frac{dn_f^0}{dx_f} \right)^{-1} \frac{l_f}{v_f} \left\{ \cos \chi \cos \chi' + \right. \\ \left. + \frac{\cos \phi - a_f \sin \phi}{1 + a_f^2} \sin \chi \sin \chi' \cos \psi' + \right. \\ \left. + \frac{\sin \phi + a_f \cos \phi}{1 + a_f^2} \sin \chi \sin \chi' \sin \psi' \right\}, \quad (23.8)$$

где

$$a_f = \frac{eH}{m^* c_1} \frac{l_f}{v_f}$$

и

$$\varphi_f = \left\{ \frac{l_f}{kT} \left[\frac{\partial \mu}{\partial x} \frac{\cos \psi - a_f \sin \psi}{1 + a_f^2} + \frac{\partial \lambda}{\partial y} \frac{\sin \psi + a_f \cos \psi}{1 + a_f^2} \right] + \right. \\ \left. + \left(x_f \frac{l_f}{T} + \frac{m^* c^2}{kT^2} v_f \tau_\Phi \right) \left[\frac{\partial T}{\partial x} \frac{\cos \psi - a_f \sin \psi}{1 + a_f^2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial T}{\partial y} \frac{\sin \psi + a_f \cos \psi}{1 + a_f^2} \right] \right\} \sin \chi. \quad (23.9)$$

С помощью (23.9) нетрудно вычислить коэффициенты системы (17.4), а именно:

$$\left. \begin{aligned} a_{xx} = a_{yy} = a &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \int \frac{l_f v_f}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f}(df), \\ a_{xy} = -a_{yx} &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f v_f \frac{dn_f^0}{dx_f}(df), \\ b_{xx} = b_{yy} = b = \frac{c}{T} &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \left\{ k \int \frac{l_f v_f x_f}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{m^* c^2}{T} \tau_\Phi \int \frac{v_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f}}{1 + a_f^2}(df) \right\}, \\ b_{xy} = -b_{yx} = \frac{c_{xy}}{T} &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \left\{ k \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f v_f x_f \times \right. \\ &\quad \times \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) + \frac{m^* c^2}{T} \tau_\Phi \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} v_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) \left. \right\}, \\ d_{xx} = d_{yy} = d &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \left\{ \int \frac{l_f v_f x_f^2}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) + \frac{2 m^* c^2}{kT} \tau_\Phi \times \right. \\ &\quad \times \int \frac{v_f^2 x_f}{1 + a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) - \frac{c^2}{T} \tau_\Phi \left. \right\}, \\ d_{xy} = -d_{yx} &= \frac{4\pi}{3} \frac{1}{kT} \left\{ \int \frac{a_f}{1 + a_f^2} l_f v_f x_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2 m^* c^2}{kT} \tau_\Phi \int \frac{a_f x_f}{1 + a_f^2} v_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f}(df) \right\}; \quad (df) = \frac{2}{(2\pi)^3} f^2 df. \end{aligned} \right\} \quad (23.10)$$

Таким образом, при наличии магнитного поля эти коэффициенты имеют вид, характерный для гиротропных сред, причём, как легко в этом убедиться, симметричные части суть чётные, антисимметричные — нечётные функции поля. Член $\chi_p = \frac{4\pi k}{3} c \tau_{\Phi}$ в правой части выражения для (23.10) представляет собой вклад решётки в явление теплопроводности [см. ниже формулу (23.14)]. Если электронная теплопроводность мала (высокоомные полупроводники), коэффициент теплопроводности χ практически сводится к χ_p . В металлах, наоборот, основная доля теплопроводности падает на электроны проводимости ($\chi_p \ll \chi_{эл}$, где $\chi_{эл}$ — коэффициент электронной теплопроводности).

Для исследования гальваномагнитных и термомагнитных явлений удобнее, как мы видели, систему (17.4) представить в виде (13.5). Несложные вычисления показывают, что между коэффициентами уравнений, входящих в системы (13.5) и (17.4), существует следующая связь:

$$\rho = -\frac{a}{e^2(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad \rho_{[xy]} = -\frac{a_{xy}}{e^2(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad (23.11)$$

$$\alpha = \frac{ab + a_{xy}b_{xy}}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad \alpha_{[xy]} = \frac{ab_{xy} - a_{xy}b}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad (23.12)$$

$$\Pi = \frac{ac + a_{xy}c_{xy}}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad \Pi_{[xy]} = \frac{ac_{xy} - a_{xy}c}{e(a^2 + a_{xy}^2)}, \quad (23.13)$$

$$\left. \begin{aligned} \chi &= \frac{c(ab + a_{xy}b_{xy}) - c_{xy}(ab_{xy} - a_{xy}b)}{a^2 + a_{xy}^2} - d, \\ \chi_{[xy]} &= \frac{c(ab_{xy} - a_{xy}b) + c_{xy}(ab + a_{xy}b_{xy})}{a^2 + a_{xy}^2} - d_{xy}, \end{aligned} \right\} \quad (23.14)$$

$$e < 0.$$

Из формул (23.11) — (23.14) видно, что и для коэффициентов ρ_{ik} , α_{ik} , Π_{ik} и χ_{ik} остаётся справедливым отмеченный выше факт: диагональные элементы этих тензорных коэффициентов суть чётные, недиагональные — нечётные функции поля $\mathbf{H}$.

Одновременно со сведением системы уравнений (17.4) к виду (13.5) и с доказательством на основании кинетической теории соотношений микроскопической обратимости (23.7) в случае магнитного поля можно без дальнейших выкладок считать доказанными также и соотношения (13.30) — (13.34) и (13.39) — (13.41) между коэффициентами, характеризующими различные продольные и поперечные изотермические и адиабатические эффекты, так как эти соотношения вытекают, как мы это видели в § 13, именно из указанных свойств обобщённых законов электро- и теплопроводности.

§ 24. Термомагнитные и гальваномагнитные явления в одновалентных металлах при высоких температурах

С помощью определений (13.16) — (13.29), пользуясь формулами (23.11) — (23.14) и (23.10), легко вычислить термомагнитные и гальваномагнитные коэффициенты. В настоящем параграфе мы это сделаем для случая одновалентных металлов.

Аналогичные вычисления были проведены для случая термоэлектрических явлений в одновалентных металлах, поэтому мы здесь на этом останавливаться не будем и выпишем сразу получающиеся в результате интегрирования значения коэффициентов

$$a = -\frac{1}{3\pi^2\hbar} \frac{l_0 f_0^2}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{k^2 T^2}{18\hbar} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f f^2}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0}, \quad (24.1)$$

$$a_{xy} = -\frac{eH}{3\pi^2\hbar^2 c_1} \frac{l_0^2 f_0}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{k^2 T^2 eH}{18\hbar^2 c_1} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f^2 f}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0}, \quad (24.2)$$

$$b = \frac{c}{T} = -\frac{k^2 T}{9\hbar} \left(\frac{d}{d\varepsilon_f} \frac{l_f f^2}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0} - \frac{\bar{c}^2 \tau_\Phi}{3\pi^2 T} \frac{f_0^3}{1 + a_{f_0}^2}, \quad (24.3)$$

$$b_{xy} = \frac{c_{xy}}{T} = -\frac{k^2 T e H}{9\hbar^2 c_1} \left(\frac{d}{d\varepsilon_f} \frac{l_f^2 f}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0} - \frac{\bar{c}^2 \tau_\Phi e H}{3\pi^2 \hbar c_1 T} \frac{l_0 f_0^2}{1 + a_{f_0}^2}, \quad (24.4)$$

$$d = -\frac{k^2 T}{9\hbar} \frac{l_0 f_0^2}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{2k^2 T \bar{c}^2 \tau_\Phi}{9} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{f^3}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0} - \frac{4\pi k^2 \bar{c}^2 \tau_\Phi}{3}, \quad (24.5)$$

$$d_{xy} = -\frac{k^2 T e H}{9\hbar^2 c_1} \frac{l_0^2 f_0}{1 + a_{f_0}^2} - \frac{2k T \bar{c}^2 \tau_\Phi e H}{9\hbar^2 c_1} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f f^2}{1 + a_f^2} \right)_{f=f_0}. \quad (24.6)$$

Рассмотрим некоторые гальваномагнитные и термомагнитные эффекты.

а) Эффект Холла. Согласно (13.16) и (23.11)

$$R_{\text{нз}}^{\perp} = -\frac{1}{e^2 H} \frac{a_{xy}}{a^2 + a_{xy}^2}. \quad (24.7)$$

В случае эффекта Холла достаточно ограничиться первым приближением (т. е. можно считать систему электронов полностью

вырожденной), так как мы имеем дело в данном случае с эффектом первого порядка.

Тогда

$$R_{из}^{\perp} = \frac{1}{n - e c}, \quad e < 0, \quad (24.8)$$

где n_- — плотность электронов: $f_0 = (3\pi^2 n_-)^{1/3}$.

Отрицательный знак $R_{из}^{\perp}$ связан с электронным механизмом тока (его знак зависит от знака носителей).

Из (24.8) следует также, что произведение $R_{из}^{\perp} \tau_{из}^{\parallel}$ (подвижность) должно очень слабо зависеть от температуры.

Качественно выводы теории хорошо согласуются с опытом в случае одновалентных металлов (по крайней мере, что касается благородных металлов Au, Ag, Cu), т. е. дают порядок величины и правильный знак.

Необходимо отметить также, что в металлах $R_{из}^{\perp}$ мало отличается от $R_{ад}^{\perp}$ [см. формулу (13.20)], так как $\kappa = \kappa_{эл} + \kappa_p$ очень велика (за счёт теплопроводности электронов: $\kappa_{эл} \gg \kappa_p$), а α обычно мала.

б) Изменение сопротивления в магнитном поле. Обычно этот эффект описывается не коэффициентом $\rho(\mathbf{H})$, а величиной $(\Delta\rho/\rho_0) = [\rho(\mathbf{H}) - \rho(0)]/\rho(0)$, характеризующей относительное изменение сопротивления металла при наложении магнитного поля.

Отметим, что в данном случае мы имеем дело с эффектом второго порядка.

Производя необходимые вычисления, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\rho}{\rho_0} &= \frac{-\frac{1+a_{f_0}^2}{2a_0} \frac{k^2 T^2}{9\hbar} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f f^2}{1+a_f^2} \right)_{f=f_0}}{1 - \frac{1+a_{f_0}^2}{2a_0} \frac{k^2 T^2}{9\hbar} \left(\frac{d^2}{d\varepsilon_f^2} \frac{l_f f^2}{1+a_f^2} \right)_{f=f_0}} \cong \\ &\cong \frac{1+a_{f_0}^2}{2a_0} \frac{k^2 T^2}{9\hbar} \left[\frac{d^3}{d\varepsilon_f^3} \frac{l_f f^3}{1+a_f^2} \right]_{f=f_0}, \quad a_0 = \frac{l_0 f_0^2}{3\pi^2 \hbar}. \end{aligned}$$

При дифференцировании выражения в прямых скобках можно принять l_f не зависящим от f и равным l_0 . Тогда, учитывая члены, содержащие $\mathbf{H}$ в степени не выше второй, получаем:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{B H^2}{1 + C H^2}, \quad (24.9)$$

где

$$B = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{e k T l_0 m_-^*}{\hbar^3 f_0^3} \right)^2, \quad C = \frac{a_{f_0}^2}{H^2} = (R_{из}^{\perp} \tau_{из}^{\parallel})^2. \quad (24.10)$$

Зависимость (24.9) качественно хорошо описывает ход изменения сопротивления металлов в магнитном поле, однако имеется расхождение между теоретически вычисленным значением B и его значением, найденным из экспериментальных кривых, в 10^4 раз. Причиной этого расхождения состоит в том, что формула (24.9) при B , взятом из (24.10), учитывает не главный, а самый второстепенный механизм, приводящий к росту сопротивления в магнитном поле, а именно, наличие «хвоста» Ферми. Действительно, в силу предполагаемой сферичной симметрии функции распределения электронов в $\mathbf{k}$ -пространстве в случае полного вырождения электронного газа никакого изменения сопротивления в магнитном поле не должно быть вообще. Поэтому, если не отказаться от сферичной симметрии функции распределения, то единственный механизм, который приводит к изменению ρ в магнитном поле, это флуктуации энергии электронов в «хвосте» Ферми. Этот ничтожный (в силу высокой степени вырождения газа электронов) эффект и учитывается формулами (24.9) и (24.10). Правильный порядок величины B , согласующийся с данными опыта, получается только на основе учёта фактической анизотропии распределения, которая должна иметь место в любом (даже кубическом) кристалле. Действительно, это позволяет магнитному полю произвести гораздо более значительное перераспределение состояний. Интересно отметить, что учёт анизотропии распределения по состояниям почти не сказывается на величину эффекта Холла.

в) Изменение термоэдс в магнитном поле. Аналогично сопротивлению, термоэдс (продольная) также изменяется в магнитном поле и обуславливает продольный эффект Эттинггаузена-Нернста. Однако в качестве коэффициента, характеризующего этот эффект, можно рассмотреть не $Q_{\text{из}}^* = \alpha$, а $(\Delta\alpha/\alpha_0) = [\alpha(H) - \alpha(0)]/\alpha(0)$. Совершенно аналогично изменению сопротивления в магнитном поле, это — эффект второго порядка. Несложные вычисления показывают, что

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha_0} = \frac{CH^2}{1 + CH^2}, \quad (24.11)$$

где C определено выше [см. формулу (24.10)]. Сама термоэдс (или коэффициент продольного эффекта Эттинггаузена-Нернста) имеет при этом вид

$$\alpha = \alpha_0 \left(1 + \frac{CH^2}{1 + CH^2} \right), \quad (24.12)$$

где $\alpha_0 = (b/ea)_{H=0}$ — значение термоэдс в отсутствии магнитного поля.

г) Поперечный эффект Эттинггаузена-Нернста. Для этого случая получаем:

$$Q_{\perp}^* \cong \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k^2 T l_0 m^*}{\hbar^2 f_0^3 C_1} (1 - CH^2). \quad (24.13)$$

В заключение заметим, что мы рассмотрели до сих пор только некоторые изотермические эффекты. Вычисление остальных эффектов может быть проведено вполне аналогичным образом.

§ 25. Термомагнитные и гальваномагнитные явления в полупроводниках

Специфические особенности, отличающие явления переноса в полупроводниках от случая металлов, были выяснены в §§ 20—22 при исследовании термоэлектрических свойств полупроводников. Воспользуясь введёнными там обозначениями, легко привести обобщённые законы электропроводности и теплопроводности к виду:

$$\left. \begin{aligned} e j_x &= -e^2 a E_x - e^2 a_{xy} E_y + eb \frac{\partial T}{\partial x} + eb_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ e j_y &= e^2 a_{xy} E_x - e^2 a E_y - eb_{xy} \frac{\partial T}{\partial x} + eb \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_x &= -ec E_x - ec_{xy} E_y + d \frac{\partial T}{\partial x} + d_{xy} \frac{\partial T}{\partial y}, \\ q_y &= ec_{xy} E_x - ec E_y - d_{xy} \frac{\partial T}{\partial x} + d \frac{\partial T}{\partial y}, \quad e > 0, \end{aligned} \right\} \quad (25.1)$$

где

$$\begin{aligned} a &= \frac{\hbar}{3kT} 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{l_f f'^3}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} df' + \frac{1}{m_-^*} \int \frac{l_f f^3}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} df \right), \\ a_{xy} &= \frac{\hbar}{3kT} 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f f'^3 \frac{dn_f^0}{dx_f} df' - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f f^3 \frac{dn_f^0}{dx_f} df \right), \\ b &= \frac{c}{T} = \frac{\hbar}{3T} 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{l_f f'^3 x_f}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} df' - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{l_f f^3 x_f}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} df \right), \\ b_{xy} &= \frac{c_{xy}}{T} = \frac{\hbar}{3T} 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f f'^3 x_f \frac{dn_f^0}{dx_f} df' + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{m_-^*} \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f f^3 x_f \frac{dn_f^0}{dx_f} df \right), \end{aligned} \quad (25.2)$$

$$\begin{aligned}
 d &= \frac{\hbar k}{3} 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{l_f f'^3 x_f^2}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} df' - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{l_f f'^3 x_f^2}{1+a_f^2} \frac{dn_f^0}{dx_f} df \right) - \frac{4\pi}{3} \hbar c^{-2} \tau_\Phi, \\
 d_{xy} &= \frac{\hbar k}{3} 4\pi \frac{2}{(2\pi)^3} \left(\frac{1}{m_+^*} \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f f'^3 x_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f} df' - \right. \\
 &\quad \left. - \frac{1}{m_-^*} \int \frac{a_f}{1+a_f^2} l_f f'^3 x_f^2 \frac{dn_f^0}{dx_f} df \right).
 \end{aligned} \tag{25.2}$$

При этом если (25.1) преобразовать к виду (13.5), то мы получим опять формулы (23.11) — (23.14), где, однако, e уже имеет смысл абсолютного, а не алгебраического значения заряда электрона.

Выражение $(1+a_f^2)^{-1}$, входящее в подинтегральные выражения для коэффициентов (25.2) можно разложить в ряд по степеням H и ограничиться членами по H не выше квадратичных. Интегрирование по f для случая атомных решёток даёт:

$$\begin{aligned}
 a &= -\frac{1}{e} (u_+ n_+ + u_- n_-) + \frac{9\pi}{16c_1^2 e} (u_+^3 n_+ + u_-^3 n_-) H^2, \\
 a_{xy} &= -\frac{3\pi}{8c_1 e} (u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-) H, \\
 b &= \frac{c}{T} = -\frac{1}{eT} [(2kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+ n_+ - (2kT - \\
 &\quad - \mu_0) u_- n_-] + \frac{9\pi}{16c_1^2 eT} [(kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+^3 n_+ - \\
 &\quad - (kT - \mu_0) u_-^3 n_-] H^2, \\
 b_{xy} &= \frac{c_{xy}}{T} = -\frac{3\pi}{16c_1 eT} \{ [3kT + 2(\mu_0 + \Delta\varepsilon)] u_+^2 n_+ + \\
 &\quad + (3kT - 2\mu_0) u_-^2 n_- \} H, \\
 d &= -\frac{2k}{e} \{ [3kT + 2(\mu_0 + \Delta\varepsilon)] u_+ n_+ + (3kT - \\
 &\quad - 2\mu_0) u_- n_- \} - \frac{1}{eT} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+ n_+ + \mu_0^2 u_- n_-] + \\
 &\quad + \frac{9k\pi}{8ec_1^2} [(kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon) u_+^3 n_+ + (kT - \mu_0) u_-^3 n_-] H^2 + \\
 &\quad + \frac{9\pi}{16c_1^2 eT} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+^3 n_+ + \mu_0^2 u_-^3 n_-] H^2 - \frac{4\pi}{3} c^{-2} \tau_\Phi,
 \end{aligned} \tag{25.3}$$

$$\begin{aligned}
 d_{xy} = & -\frac{9\pi k}{8c_1 e} \{ [5kT + 4(\mu_0 + \Delta\varepsilon)] u_+ n_+ - (5kT - \\
 & - 4\mu_0) u_- n_- \} H - \frac{3\pi}{8c_1 e T} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+^2 n_+ - \mu_0^2 u_-^2 n_-] H, \\
 u_{\pm} = & \frac{4 e I_{\pm}}{3 (2\pi m_{\pm}^* k T)^{1/2}}
 \end{aligned} \quad (25.3)$$

и для случая ионных полупроводников

$$\begin{aligned}
 a = & -\frac{1}{e} (u_+ n_+ + u_- n_-) + \frac{1}{ec_1^2} (u_+^3 n_+ + u_-^3 n_-) H^2, \\
 a_{xy} = & -\frac{1}{ec_1} (u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-) H, \\
 b = \frac{c}{T} = & -\frac{k}{e} \left[\left(\frac{5}{2} kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon \right) u_+ n_+ - \right. \\
 & \left. - \left(\frac{5}{2} kT - \mu_0 \right) u_- n_- \right] + \frac{k}{c_1^2 e} \left[\left(\frac{5}{2} kT + \mu_0 + \right. \right. \\
 & \left. \left. + \Delta\varepsilon \right) u_+^3 n_+ - \left(\frac{5}{2} kT - \mu_0 \right) u_-^3 n_- \right] H^2, \\
 b_{xy} = \frac{c_{xy}}{T} = & -\frac{k}{c_1 e} \left[\left(\frac{5}{2} kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon \right) u_+^2 n_+ + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{5}{2} kT - \mu_0 \right) u_-^2 n_- \right] H, \\
 d = & -\frac{5k}{e} \left[\left(\frac{7}{4} kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon \right) u_+ n_+ + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{7}{4} kT - \mu_0 \right) u_- n_- \right] - \frac{1}{eT} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+ n_+ + \\
 & + \mu_0^2 u_- n_-] + \frac{5k}{ec_1^2} \left[\left(\frac{7}{4} kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon \right) u_+^3 n_+ + \right. \\
 & \left. + \left(\frac{7}{4} kT - \mu_0 \right) u_-^3 n_- \right] H^2 + \frac{1}{ec_1^2 T} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+^3 n_+ + \\
 & + \mu_0^2 u_-^3 n_-] H^2 - \frac{4\pi}{3} k c^2 \tau_{\Phi}, \\
 d_{xy} = & -\frac{5k}{ec_1} \left[\left(\frac{7}{4} kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon \right) u_+^2 n_+ - \right. \\
 & \left. - \left(\frac{7}{4} kT - \mu_0 \right) u_-^2 n_- \right] H - \\
 & - \frac{1}{ec_1 T} [(\mu_0 + \Delta\varepsilon)^2 u_+^2 n_+ - \mu_0^2 u_-^2 n_-] H, \\
 u_{\pm} = & \frac{e I_{\pm}}{(2m_{\pm}^* k \Theta)^{1/2}} e^{\frac{\Theta}{T}}.
 \end{aligned} \quad (25.4)$$

Различные гальваномагнитные и термомагнитные коэффициенты вычисляются аналогично тому, как это было сделано для случая металлов. Так, например, в случае эффекта Холла получаем:

$$R_{из}^{\perp} = -\frac{1}{e^2 H} \frac{a_{xy}}{a^2 + a_{xy}^2} \approx \frac{1}{e^2 H} \frac{a_{xy}}{a} \approx \frac{3\pi}{8c_1 e} \frac{u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \quad (25.5)$$

для случая атомных полупроводников, и

$$R_{из}^{\perp} \approx \frac{1}{c_1 e} \frac{u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^2} \quad (25.6)$$

для случая ионных полупроводников.

При наличии носителей тока одного знака эти формулы приобретают следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} R_{из}^{\perp} &\approx \pm \frac{3\pi}{8c_1 e n_{\pm}} \text{ — в первом случае,} \\ R_{из}^{\perp} &\approx \pm \frac{1}{c_1 e n_{\pm}} \text{ — во втором.} \end{aligned} \right\} \quad (25.7)$$

В случае полупроводников не всегда можно считать, что $R_{ад}^{\perp} \approx R_{из}^{\perp}$, так как различие между ними усугубляется.

Действительно, из формулы

$$R_{ад}^{\perp} - R_{из}^{\perp} = -\frac{1}{H} \frac{\alpha}{x} \Pi_{[xy]} = -\frac{T}{H} \frac{\alpha_{[xy]}}{x_{эд} + x_p}$$

видно, что в случае высокоомных полупроводников, когда теплопроводность фактически сводится к небольшой по своей величине теплопроводности решётки $\left(x_p \sim 1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{эрг}}{\text{см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}}\right)$ и когда тер-

моэдс достигает значительной величины $\left(\alpha \sim 5 - 10 \cdot 10^{-4} \frac{\text{вольт}}{\text{град}}\right)$, добавочная эдс, связанная с возникновением эффекта Эттинггаузена, может иногда (в случае, когда знак этой эдс противоположен знаку эдс Холла) не только исказить истинную величину последней, но даже полностью компенсировать её и привести к аномальному знаку $R_{из}^{\perp}$. Так обстоит дело, повидимому, в теллуре³⁵, где, начиная с низких температур ($t^{\circ} < -40^{\circ}\text{C}$) и до $t^{\circ} > 230^{\circ}\text{C}$, $R_{из}^{\perp}$ дважды меняет свой знак с положительного на отрицательный и затем опять на положительный. Удалось выяснить, что при учёте величины, знака и температурной зависимости эдс

Эттинггаузена никакие перемены знака $R_{\perp}^{\perp}$ не должны иметь места³⁶.

Для изменения сопротивления в поперечном магнитном поле получаем в случае атомной решётки:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{9\pi}{16c_1^2} \left[\frac{u_+^3 n_+ + u_-^3 n_-}{u_+ n_+ + u_- n_-} - \frac{\pi (u_+^2 n_+ - u_-^2 n_-)^2}{4 (u_+ n_+ + u_- n_-)^3} \right] H^2, \quad (25.8)$$

в случае же ионной решётки

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} = \frac{1}{c_1^2} n_+ u_+ n_- u_- \frac{(u_+ + u_-)^3}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^3} H^2. \quad (25.9)$$

Из (25.9) следует, что при наличии носителей одного знака эффект изменения сопротивления ионных полупроводников в магнитном поле должен исчезнуть. Это противоречит, вообще говоря, опытным результатам и указывает на то, что именно в случае ионных полупроводников приближения настоящей теории могут оказаться совершенно неадекватными реальному положению вещей.

Аналогичным образом полученное значение изменения термоэдс в магнитном поле слишком громоздко. Мы приведём упрощённые формулы, рассчитанные для случая носителей одного знака. Тогда

$$\frac{\Delta x}{x} = \frac{9\pi^2}{64c_1^2} \cdot \begin{cases} u_+^2 \cdot \frac{kT + \frac{3}{2}(\mu_0 + \Delta\varepsilon)}{kT + \mu_0 + \Delta\varepsilon} H^2 & \text{для дырок,} \\ u_-^2 \cdot \frac{kT - \frac{3}{2}\mu_0}{kT - \mu_0} H^2 & \text{для электронов} \end{cases} \quad (25.10)$$

в случае атомной решётки и

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha_0} = - \frac{u_{\pm}^2}{c_1^2} H^2 \quad \text{для носителей обоих знаков} \quad (25.11)$$

в случае ионной решётки.

Коэффициент Эттинггаузена-Нернста имеет следующий вид:

$$Q_{\perp}^{\perp} = - \frac{3\pi}{8c_1 e} \left\{ \frac{k}{2} \frac{u_+^3 n_+^2 + u_-^3 n_-^2}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^3} - \frac{\frac{7}{2}kT + \Delta\varepsilon}{T} \frac{u_+ n_+ u_- n_- (u_+ + u_-)}{(u_+ n_+ + u_- n_-)^3} \right\} \quad (25.12)$$

в случае атомной решётки и

$$Q_{\text{из}} = \frac{1}{c_1 e} \frac{u_+ + n_+ u_- - n_- (u_+ + u_-)}{(u_+ + n_+ + u_- - n_-)^2} \frac{5kT + \Delta\varepsilon}{T} \quad (25.13)$$

в случае ионной решётки.

Как и изменение сопротивления, этот эффект должен был бы исчезнуть в ионных полупроводниках с одним каким-нибудь знаком носителей тока.

§ 26. Сравнение теории электрических явлений в полупроводниках с экспериментом

Основой теории электрических свойств полупроводников (и твёрдых тел вообще) служит несомненный факт квантования состояний системы электронов, наличие дозволенных и запрещённых энергий движения отдельно взятого электрона (одноэлектронная зонная модель) либо всей совокупности электронов (многоэлектронная, полярная модель).

Хотя зонный характер энергетического спектра твёрдых (и, по-видимому, жидких) тел несомненно является одним из основных факторов, определяющих их электрические и другие свойства, однако, так как изложенная теория основывалась на сугубо упрощённом одноэлектронном варианте зонной теории, необходимо выяснить, какие же факты правильно передаются этой теорией.

Электрические (и иные) свойства полупроводников существенным образом зависят от количества и характера содержащихся в них примесей (пример: Se^{37}), от предистории (способ изготовления, термическая обработка), от природы и давления внешней атмосферы и ряда других факторов (см., например, ^{38, 39, 41}).

В таких условиях, прежде чем приступить к сравнению теории с экспериментом, необходимо установить априори, для каких объектов может идти речь о (качественном или количественном) сравнении теории и эксперимента, т. е. в каких объектах реализуются предпосылки и исходные предположения, на которых основана теория.

Прежде всего отметим, что теория молчаливо предполагает полную однородность изучаемого вещества. Однако это условие не всегда соблюдено в сложных полупроводниковых веществах типа окислов металлов ⁴⁰ либо интерметаллических полупроводниках типа Mg_3Sb_2 ³⁸, если последние имеют поликристаллическую структуру, так как очень часто межкуристаллические промежутки могут быть заполнены избыточным металлом, что может существенным образом сказаться на величине и температурной зависимости электропроводности или термоэдс. Лучшее совпадение между теорией и экспериментом следует ожидать для чистых монокристаллических

полупроводниковых образцов. К сожалению, подавляющее большинство экспериментальных данных, касающихся энергетических свойств полупроводников, относится не к монокристаллическим образцам.

Обычно используются

- 1) массивные поликристаллические образцы,
- 2) образцы, изготовленные из спрессованного (при том или ином давлении) порошка данного соединения,
- 3) плёночные образцы той или иной толщины.

Массивные поликристаллические образцы имеют тот недостаток, что они очень часто неоднородны и их электрические свойства фактически дают только некоторый статистический эффект. Образцы из спрессованных порошков ещё хуже в этом отношении. Полупроводниковые образцы, изготовленные в виде однородных плёнок, могут быть очень ценным экспериментальным объектом. Однако и здесь имеется ряд существенных недостатков: плёночные образцы в гораздо большей степени, нежели массивные образцы, подвержены действию внешних факторов (давление окружающей атмосферы, окисление, окклюзия, абсорбция и адсорбция газов, влияние чистоты поверхности подкладки и её кристаллической структуры). Плёночные образцы весьма чувствительны к состоянию поверхности, так как в них поверхностные уровни энергии начинают играть первостепенную, главенствующую роль. Несомненно, что в тонких плёнках должна также сильно сказаться малая толщина образцов, приводящая, повидимому, к перестройке спектра энергии.

Имеются указания на то, что в виде тонких плёнок даже металлические тела могут приобрести характерные полупроводниковые свойства.

Ряд полупроводников, не существующих в массивном виде в аморфном состоянии, может перейти в таковое, если их изготовить в виде очень тонких плёнок. Всё это указывает на то, что между электрическими свойствами какого-либо массивного полупроводника и плёночного образца, изготовленного из того же материала, что и массивный образец, может иногда существовать не совсем однозначная связь. Разработка теории плёночного состояния начата только для случая металлов.

Существующая теория электрических свойств полупроводников учитывает влияние примесей двояким образом: во-первых, по изменению энергетического спектра, которое привносится примесями (примесные уровни); во-вторых, примеси учитываются просто как центры добавочного рассеяния электронных волн с тем или иным «поперечником» рассеяния. Второй эффект вполне аналогичен добавочному рассеянию электронов в металлических сплавах, обуславливающему остаточное сопротивление при низких температурах. Отличие от металлов состоит, повидимому, в том, что в случае невырожденного электронного газа, с каким имеют дело в полупроводниках, рассеяние на примесях может оказать влияние не только

при низких, но и при средних температурах, причём этот эффект рассеяния на примесях существенным образом зависит от температуры. В некоторых полупроводниках, в которых подвижность $\mu \sim T^{-3/2}$, от этого эффекта можно отвлечься как от несущественного. В случае других полупроводников (например, элементы Ge, Si; интерметаллические соединения Mg_3Sb_2 , Mg_2Sn и др.) подвижность имеет более сложную температурную зависимость, что свидетельствует о необходимости учёта «примесного» рассеяния уже при средних температурах.

Это происходит, повидимому, потому, что различные полупроводники в силу своего строения по-разному чувствительны к примесям. Так, например, Ge и Si при не очень высоких температурах суть примесные полупроводники даже при самых ничтожных концентрациях примесей ($\sim 10^{-3}\%$), тогда как другие полупроводниковые вещества (например, ряд окислов типа ZnO) при прочих равных условиях практически можно считать «чистыми». Во-вторых, это зависит ещё от степени упорядоченности примесей.

Следует указать ещё на два обстоятельства, которые нужно иметь в виду при сравнении теории с опытом. Дело в том, что обычные формулы существующей теории предполагают электронный газ далёким от температуры вырождения и ими нельзя пользоваться, когда вырождение начинает сказываться. Вместе с тем в таких веществах, как PbS, ZnSb, V_2O_3 , V_2O_5 , наблюдается металлическое вырождение электронов при не очень высоких температурах, так что всегда не лишней должна оказаться проверка того можно ли считать электронный газ в данном конкретном случае невырожденным. Кроме того, следует учесть, что формулы, описывающие электрические свойства полупроводников для двух предельных случаев чисто атомных и чисто ионных решёток, могут оказаться только приблизительно верными для веществ с промежуточным типом связи (который часто встречается среди интерметаллических полупроводников).

Из всего изложенного ясно, что к вопросу о сравнении теории с экспериментом в случае полупроводников надо подходить путём всестороннего исследования влияния всевозможных факторов на электрические свойства полупроводников (концентрация примесей, температура, внешняя атмосфера, степень однородности и т. д.).

К настоящему времени, несмотря на то, что изучены электрические свойства очень многих полупроводниковых веществ, к сожалению, число полупроводников, всесторонне и глубоко изученных, не так уж велико. Это в первую очередь полупроводники, представляющие важный технический интерес (Cu_2O , PbS, Se, Te, Ge, Si и ряд окислов). В случае других полупроводниковых веществ электрические свойства не изучены так систематически, чтобы можно было твёрдо установить связь их электрических свойств

с составом и строением, а это в сильной мере затрудняет сравнение теории с экспериментом.

Кажется естественным классифицировать изученные до сих пор полупроводники с точки зрения согласия эксперимента с теорией следующим образом:

1. Непрimesные полупроводники. К этой группе можно отнести фактически все полупроводниковые вещества, если они достаточно «чисты» от примесей, причём максимально допустимая концентрация приме-

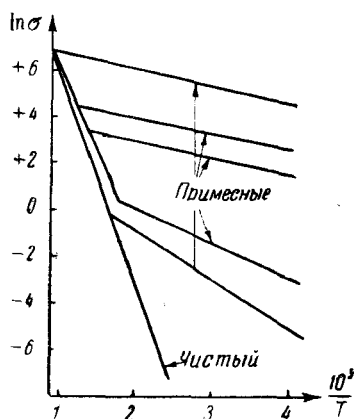


Рис. 7.

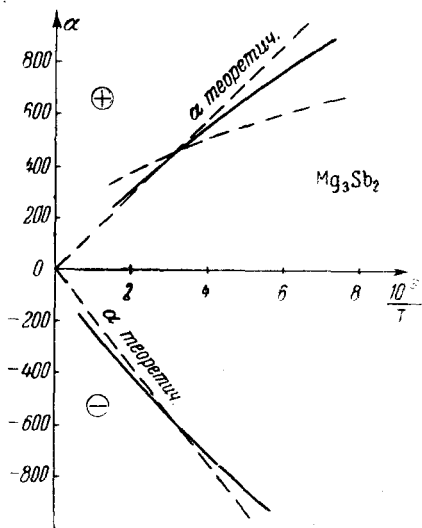


Рис. 8.

сей, при которой вещество ещё относится к непрimesным полупроводникам, зависит от рода вещества и примесей, а также от температуры.

В непрimesных полупроводниках основой является собственная проводимость. Электрические свойства непрimesных полупроводников очень хорошо описываются обыкновенной теорией (рис. 7, 10 для зависимости $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в весьма чистых образцах различных полупроводников и рис. 8, 9 для зависимости $\alpha = \alpha\left(\frac{1}{T}\right)$).

В случае Ge и Si, свойства которых детальнейшим образом были изучены за последний период, это особенно хорошо видно. В ряде послевоенных работ исследованы электрические свойства как «чистых», так и *p n* образцов. Указывается, что электрические свойства весьма чистого Ge (электропроводность, термоэдс, эффект Холла) весьма хорошо описываются существующей теорией.

2. Примесные полупроводники при небольших концентрациях примесей и высоких температурах. Из рис. 7, 8, 10, 11 видно, что примесные полупроводники при достаточно высоких температурах мало отличаются по своим электрическим свойствам

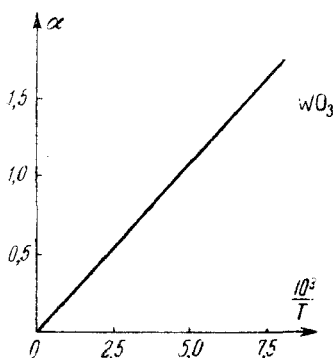


Рис. 9.

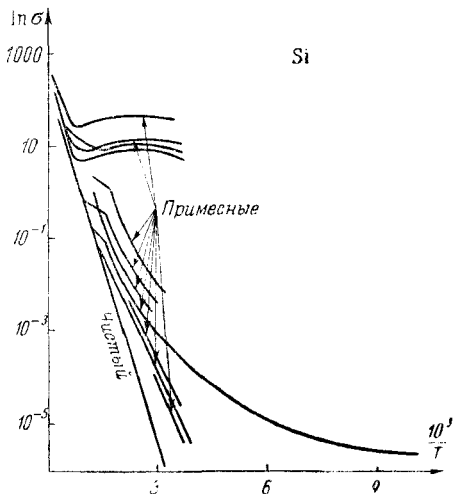


Рис. 10.

от непримесных образцов тех же веществ. Температуры, при которых совершается этот переход, зависят от концентраций примесей

и от рода вещества, но, по-видимому, это положение довольно общее.

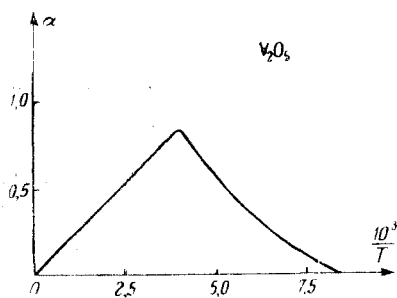


Рис. 11.

Даже если при высоких температурах простого совпадения свойств примесных и непримесных образцов полупроводников не наблюдается, то всегда имеется тенденция качественного совпадения соответствующих температурных зависимостей. Поэтому электрические свойства полупроводников

при высоких температурах могут быть достаточно хорошо описаны теорией, не учитывающей рассеяния электронов на примесных центрах.

Это относится в полной мере к полупроводникам самой различной природы: элементы Ge и Si, окислы V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , ZnO , ионные полупроводники типа PbS , интерметаллические соединения типа Mg_3Sb_2 , Mg_3Bi_2 , Mg_2Sn и ряд других.

3. Полупроводники с выраженной примесной проводимостью (большая концентрация примесей, низкие или средние температуры).

Очень многие полупроводники, принадлежащие к этой группе, ведут себя так, как это предсказывает теория. Особенно показателен пример Ge, изученного достаточно всесторонне для того, чтобы можно было бы вполне твердо установить полное совпадение тео-

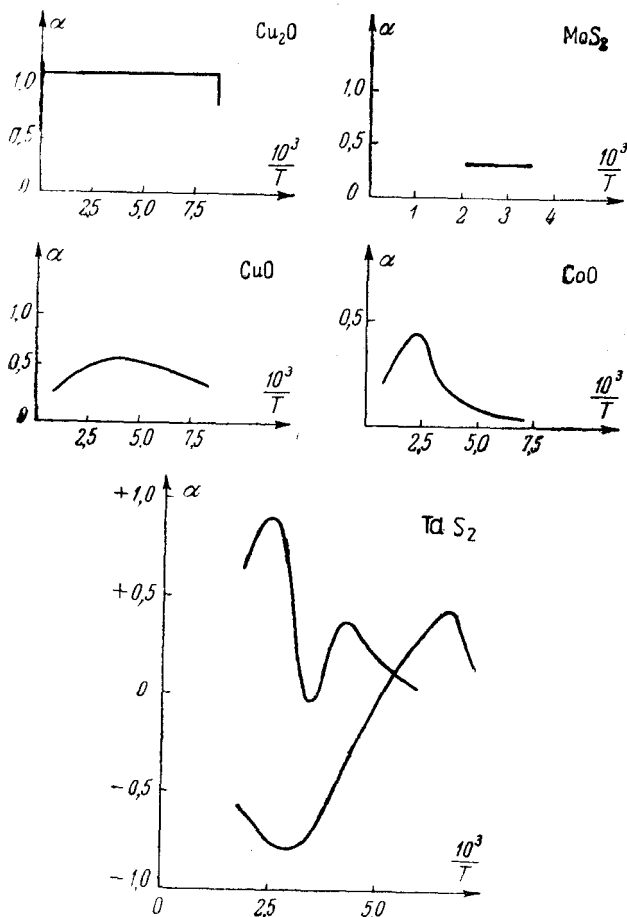


Рис. 12.

ретических предсказаний с данными эксперимента. Оказалось, что в этом случае существенную роль играет рассеяние на атомах примесей. Теория электрических свойств Ge предсказывает весьма удовлетворительным образом все изученные свойства этого полупроводника вплоть до самых низких температур.

Опыт показал в полном согласии с теорией, что при весьма низких температурах (при этих температурах успевает наступить вырождение электронного газа) примесные *p-n* образцы Ge обладают не зависящим от температуры остаточным сопротивлением, вполне аналогично металлическим сплавам (правило Магиссена), в отличие от чистых образцов, где сопротивление очень резко растёт с убыванием температуры. Термоэдс, коэффициент Холла, коэффициенты Нернста и Эттинггаузена зависят от температуры

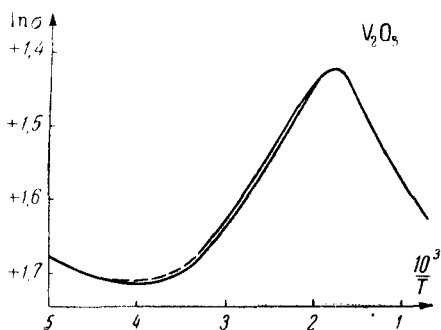


Рис. 13.

так, как это следует из теории (с учётом, конечно, не только теплового, но и примесного рассеяния электронов).

Однако наряду с этим имеются и такие полупроводники, электрические свойства которых не совсем укладываются в рамки теории. Так, например, в Cu_2O и CuO ³¹ термоэдс в широком интервале температур не зависит от температуры (рис. 12). Не совсем обычную зависи-

мость $\alpha(T)$ можно наблюдать в случае TaS_2 ³² (рис. 12); в некоторых веществах отсутствие (или малость) эффекта Холла противоречит на первый взгляд другим электрическим свойствам (TiO_2 ⁴¹ и др.). Весьма странной должна казаться с точки зрения теории зависимость $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$, наблюдаемая в низшем окисле ванадия V_2O_3 ⁴² (рис. 13) или в чистом поликристаллическом Se ⁴³.

Очень часто при более углублённом и всестороннем исследовании не отдельно взятого свойства, а целого ряда электрических характеристик эти «аномалии» находят удовлетворительное объяснение в рамках зонной теории. Так, например, отсутствие эффекта Холла в TiO_2 можно объяснить⁴¹, если предположить эффективную массу электрона в TiO_2 большой (возможно, здесь имеет место влияние инерционной поляризации кристалла); сложная температурная зависимость термоэдс в TaS_2 , возможно, связана с наличием рассеяния на примесях (при учёте такого рассеяния $\alpha(T)$ может обладать рядом максимумов и минимумов). Насчёт аномалии эффекта Холла в теллуре имеются указания о том, что она связана либо со структурными изменениями, либо с неучётом большого отличия между $R_{\text{ад}}^{\perp}$ и $R_{\text{из}}^{\perp}$ ^{35,35}. Все эти объяснения в настоящее время, правда, остаются в большей степени рабочими гипотезами, нежели твёрдо установленными фактами. Однако, несмотря на наличие расхождений между теорией и экспериментом,

нельзя ещё пока говорить о неприменимости теории к таким веществам.

4. Неоднородные полупроводники. Очень часто поликристаллические образцы интерметаллических полупроводников либо окислов металлов имеют микроскопические неоднородности в виде межкристаллических прослоек с избытком металла (Mg_3Sb_2 ³⁸, ZnO ⁴⁰, и др.⁴⁴). Электрические свойства таких образцов представляют собой некоторый статистический эффект, причём в таких образцах можно получить самые разнообразные электрические свойства. Сравнивать теорию с экспериментальными данными, относящимися к таким образцам, следует с особой осторожностью.

В общем и целом следует признать, что существующая теория электрических свойств полупроводников, основанная на зонной модели, хорошо оправдывает себя в простейших случаях.

§ 27. Заключение

В заключение необходимо более подробно проанализировать основные предпосылки теории, в особенности те допущения, которые с современной точки зрения вызывают наибольшие сомнения.

Прежде всего необходимо отметить, что в теории имеются две стороны вопроса — одна, если можно так выразиться, статистическая, имеющая дело с усреднением микроскопических токов и других процессов в неравновесном состоянии, и другая — микроскопическая, которая определяет энергетическую структуру системы, позволяет вычислять микротоки и другие характеристики. При этом, как мы увидим, такое разделение всё же несколько условно, так как макроскопические условия в разных частях рассматриваемого объекта по-разному будут влиять и на протекание микропроцессов. Всё же удобно сперва исследовать две стороны вопроса в отдельности.

Что касается статистической стороны проблемы, то здесь нужно отметить в качестве основного допущения, принимаемого как в термодинамической теории, так и в кинетической, гипотезу локального равновесия. Без этой гипотезы нельзя ввести ни понятие температуры для неравномерно нагретого тела, ни других термодинамических функций, в терминах которых выражает свои результаты современная теория. Поэтому необходимо прежде всего установить пределы применимости гипотезы локального равновесия.

Современное состояние теории позволяет сделать только грубые оценки. Точные границы пределов применимости изложенных методов смогут быть установлены только на основе более общей теории необратимых процессов, в основе которой не будут лежать понятия термодинамики равновесных процессов.

Для получения грубых оценок пределов применимости теории локального равновесия необходимо, прежде всего, заметить, что

минимальные размеры тех областей, состояние которых ещё может быть охарактеризовано термодинамическими параметрами, в первую очередь определяется требованием малости флуктуаций плотности (и других величин). Если это требование не будет удовлетворено, вообще ни о каком термодинамическом описании не может быть и речи. Минимальные размеры областей, в которых флуктуации пренебрежимо малы, могут быть оценены из вычислений Смолуховского среднего времени возврата аномальных состояний и могут быть приняты $d \geq 5 \cdot 10^{-5}$ см⁴⁵. В случае систем, в которых имеются свободные электрические заряды (металлы, полупроводники), вследствие наличия медленно убывающих электростатических сил эти размеры несколько возрастают⁴⁶.

Для того чтобы малой области можно было бы приписать определённую температуру, необходимо, чтобы длина свободного пробега частиц, участвующих в тепловом движении, была бы значительно меньше размеров рассматриваемой области. Для электронов в металле $l \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ см при комнатной температуре. Для полупроводников с атомной решёткой длина свободного пробега имеет тот же порядок величины, а для ионных решёток она значительно меньше — 10^{-8} см. Таким образом, области размером порядка $5 \cdot 10^{-5} - 10^{-4}$ см удовлетворяют указанным выше требованиям и могут быть рассматриваемы как те области локального равновесия, которые в предделе трактуются как «точки».

Трудности, однако, могут возникнуть при учёте квантовых эффектов. Очевидно, указанные соображения справедливы тогда, когда средняя длина волны Де-Бройля λ для частицы значительно меньше её длины свободного пробега l . Действительно, так как при вычислении времени релаксации в кинетической теории рассматриваются переходы между стационарными состояниями, «размазанность» энергии, обусловленная конечным временем жизни в данном состоянии $\delta\varepsilon \sim \frac{\hbar}{\tau}$, должна быть гораздо меньше энергии частицы в том же состоянии. Отсюда непосредственно следует, что должно выполняться условие

$$\lambda \ll l.$$

Однако в полупроводниках это условие часто не выполняется. Так, например, в случае ионных полупроводников при высоких температурах $l \sim 10^{-8}$ см, тогда как $\lambda \sim 10^{-7}$ см. Таким образом, кинетическая схема оказывается здесь необоснованной. Заметим, что в некоторых случаях, например при построении теории эффекта Холла и изменения сопротивления в магнитном поле, эту трудность удаётся избежать и сформулировать теорию так, что в неё не входит понятие длины свободного пробега³³.

Возникает ещё вопрос о тех ограничениях, которые накладываются на возможность характеристики состояния термодинамиче-

скими функциями при наличии токов и градиентов температур. В этом отношении можно сказать только, что изложенный выше метод является применимым, если искажение распределения носителей тока, вызванное внешними воздействиями, невелико, т. е. если функция распределения незначительно отличается от равновесной (условие малости φ_f и Φ_f по отношению к n_f^0 и N_f^0 , соответственно, см. § 15). Ясно, что степень отклонения функции распределения от равновесной функции определяется процессами обмена энергии носителей тока с решёткой. Детально этот вопрос был исследован Давыдовым и Шмуцкевичем²⁶ в отношении характера процессов в сильных электрических полях. Ими показано, что в полупроводниках при полях $\sim 10^5 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$ функция распределения

уже существенно отличается от максвелловской. В металлах такие поля недостижимы. Очевидно, практически не встречаются столь большие градиенты температур, которые могли бы вызвать подобные поля, вследствие значительной теплопроводности решётки. Однако в некоторых случаях на контактах двух полупроводников могут появляться поля большой напряжённости и в этих случаях обычное рассмотрение уже теряет силу. Можно предполагать, что в таких случаях второе термоэлектрическое соотношение уже не будет выполняться.

Заметим ещё, что, как показал Пригожин⁴⁷, основное термодинамическое соотношение (5.2) в случае необратимых процессов применимо постольку, поскольку можно учитывать только поправку первого порядка к функции распределения в кинетической теории. Учёт поправок второго и высших порядков приводит к другим соотношениям, в которых состояние уже не может быть охарактеризовано термодинамическими функциями, но должны учитываться также их градиенты и высшие производные. Коллен¹⁶ показал также, что область применимости принятого в этом обзоре метода фактически совпадает с областью применимости обобщённых линейных законов электро- и теплопроводности.

Что касается второй, так сказать, микроскопической стороны вопроса, то нужно отметить, что использование одноэлектронной схемы является общим дефектом современной теории твёрдого тела, а не специально теории кинетических процессов. Недавно Вонсовский, Власов и Соколов⁴⁸ показали на примере теории электропроводности, как можно рассматривать процессы переноса в проводниках с точки зрения многоэлектронной проблемы. Дальнейших применений этого метода пока не имеется. Лично нам представляется, что применение многоэлектронной трактовки в связи с методом вторичного квантования (метод квазичастиц) в том духе, как он развивается Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым для полупроводников, является наиболее многообещающим. Одной из наиболее сильных черт этого метода является возможность

рассмотрения системы как такой совокупности квазичастиц, в которой последние уже оказываются сравнительно слабо связанными друг с другом, так что по отношению к этим квазичастицам можно уже применять, с большей или меньшей обоснованностью, обычные схемы расчёта явлений переноса. Плодотворность такого метода в теории металлов показана в работах Вонсовского^{48, 49}, а также в работах Бома, Гросса и Пинеса, посвящённых теории электронной плазмы в металлах⁵⁰.

Однако в связи с этим возникает целый ряд новых проблем. Так, например, здесь по-новому должна ставиться проблема статистического усреднения, так как некоторые параметры, характеризующие эти квазичастицы, сами являются функциями температуры.

Ещё более важным является вопрос о том, как следует рассматривать процессы обмена энергии носителей тока с решёткой. В обычной кинетической теории эти процессы рассматриваются как акты испускания и поглощения фононов и эти микропроцессы являются, по существу, обратимыми. Между тем более близкое рассмотрение этого вопроса с новой точки зрения даёт основание предположить, что более адекватным рассмотрением процесса обмена энергии носителей тока с решёткой была бы трактовка их как процессов торможения. Важным отличием от предыдущего явилось бы при этом обстоятельство, что микропроцессы, лежащие в основе явлений переноса, были бы необратимыми. Перечисленные нами проблемы показывают, что теории явлений переноса в полупроводниках вообще и термоэлектрических и термомагнитных явлений в частности предстоит широкий и далеко идущий путь развития.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

19. Л. Гуревич, ЖЭТФ, **16**, 193 (1946).
20. Ch. Bidwell, Phys. Rev., **23**, 357 (1924).
21. а) G. Ekkers, Helv. Phys. Acta, **21**, 218 (1948); б) I. Lander, Phys. Rev., **74**, 479 (1948).
22. I. Bardeen, Phys. Rev., **52**, 688 (1937).
23. Ф. Серова, ЖЭТФ, **19**, 126 (1949).
24. Ф. Серова, ЖЭТФ, **19**, 460 (1949).
25. А. Самойлович и А. Бархатов, ЖЭТФ, **14**, 410 (1944).
26. Б. Давыдов и И. Шмуккевич, УФН, **24**, 21 (1940).
27. А. Ансельм и В. Клячкин, ЖЭТФ, **22**, 297, № 3 (1952).
28. Г. Пикус, ЖЭТФ, **21**, 852 (1951).
29. Б. Болтакс, ЖТФ, **20**, 180 (1950).
30. Б. Болтакс, ЖТФ, **20**, 3 (1950).
31. Б. Гохберг, ЖЭТФ, **7**, 1090 (1937).
32. Б. Гохберг и М. Соминский, ЖЭТФ, **7**, 1099 (1937).
33. А. Ахиезер, ЖЭТФ, **9**, 426 (1939).
34. Л. Гуревич, ЖЭТФ, **16**, 416 (1946).

35. а) V. Bottom, Phys. Rev., **75**, 1310 (1949); б) W. Scanlon, Phys. Rev., **72**, 530 (1947).
36. W. Scanlon а. К. Lark-Horowitz, Phys. Rev., **73**, 1256 (1948).
37. а) И. Козловский и Д. Наследов, ЖТФ, **13**, 627 (1943);
б) Д. Наследов и Е. Малышев, ЖТФ, **15**, 42 (1945); в) Н. Пенин и К. Астахов, ЖТФ, **16**, 159 (1946); г) Н. Афанасьев, ЖТФ, **19**, 225 (1949); д) Н. Некрашевич и И. Шапиро, ЖТФ, **20**, 1175 (1950); е) И. Шапиро, ЖТФ, **21**, 717 (1951).
38. Б. Болтакс и В. Жузе, ЖТФ, **18**, 1459 (1948).
39. Я. Ксендзов, ЖТФ, **20**, 117 (1950).
40. I. Brentano а. С. Goldberg, Phys. Rev., **83**, 879 (1951).
41. Б. Болтакс, Ф. Васенин и А. Салунина, ЖТФ, **21**, 532 (1951).
42. М. Фоёх, C. R. Acad. Sc. Paris, **229**, 880 (1949).
43. М. Иглицын, ЖТФ, **22**, 885 (1952).
44. Н. Hausner, Phys. Rev., **75**, 1310 (1949).
45. А. Эйнштейн и М. Смолуховский, Брауновское движение, ОНТИ, 1938, стр. 306.
46. К. Херинг и М. Никольс, Термоэлектронная эмиссия, ИЛ, М., 1950.
47. I. Prigogine, Physica, **15**, 272 (1949).
48. С. Вонсовский, К. Власов, А. Соколов, ЖЭТФ, **21**, 1185 (1951).
49. С. В. Вонсовский, Метод квазичастиц в квантовой теории твёрдого тела. Сборник «Памяти Сергея Ивановича Вавилова», изд. АН СССР, М., 1952, стр. 363.
50. а) D. Bohm а. E. Gross, Phys. Rev., **75**, 1851 (1949); б) D. Bohm а. D. Pines, Phys. Rev., **82**, 25 (1951).