

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЕЩЕСТВ СО СЛОЖНЫМ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ СПЕКТРОМ

*Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Введение

В изотропных материалах коэффициент электропроводности σ определяет аналитическую взаимосвязь между плотностью тока \vec{j} и электрическим полем \vec{E} в веществе законом Ома $\vec{j} = \sigma \vec{E}$. Вообще плотность электрического тока представляет собой произведение плотности заряда на среднюю скорость движения носителей в электрическом поле $\vec{j} = \rho \vec{v}$. Определение средней скорости однотипных носителей заряда, к примеру – электронов, в поле напряженности 1 В/см кинетической характеристикой, названной подвижностью u ($\vec{v} = u \vec{E}$), позволяет представить коэффициент электропроводности формулой $\sigma = enu$, где n – концентрация однотипных носителей заряда (электронов). Закон Ома справедлив до тех пор, пока концентрация и подвижность носителей заряда не зависят от внешнего электрического поля. Это условие, в частности, выполняется лишь при умеренных полях.

Классическая теория электропроводности твердых тел была развита Друде [1]. Впоследствии теорию дополнили учетом распределения скоростей электронов посредством статистики Больцмана (Лоренцом) и квантовой статистики Ферми-Дирака (Зоммерфельдом). Несмотря на очевидный успех теории в отношении уточнения соотношения между коэффициентами электропроводности и теплопроводности, подтвержденный законом Видемана-Франца $\frac{\chi}{\sigma T} = \text{const}$, где χ – коэффициент теплопроводности, T – абсолютная температура, теория Друде-Лоренца-Зоммерфельда значительно не улучшила объяснение температурной зависимости σ для различных твердых тел. Например, температурная зависимость электропроводности у металлов и полупроводников совершенно различная. Кроме того, у металлов в широком интервале температур σ пропорциональна T^{-1} , а при низких температурах пропорциональна T^{-5} . Концентрация электронов в металлах практически не зависит от температуры, в то время как в полупроводниках сильно меняется с температурой. Доказано, что в полупроводниках в образовании проводимости участвуют новые квазичастицы, названные «дырками», а число электронно-дырочных пар пропорционально $\exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right)$, где k – постоянная Больцмана, E_G – энергия полупроводниковой щели [2].

Успехом объяснения температурной зависимости электропроводности в твердых телах явилось квантовое представление рассеяния носителей заряда при вычислении подвижности. Современная теория электропроводности металлов основана в начале 30-х годов главным образом в работах Блоха и Пайерлса [3]. Вычисления электропроводности, выполненные в этот период, базировались на весьма грубых представлениях как о спектрах электронов и фононов, так и о взаимодействии между ними. Однако качественные соображения Пайерлса, обладая чрезвычайной ясностью и полнотой, оказались весьма плодотворными для дальнейшего развития теории. На основе анализа кинетического уравнения Блох показал, что электрическое сопротивление металла, связанное с электрон-фононным взаимодействием, пропорционально пятой степени температуры. Он исходил из простейшей модели свободных электронов, взаимодействующих с продольными фононами, закон дисперсии которых линеен и изотропен, а также принял, что фононы описываются функцией распределения Бозе.

Различие между электронной и ионной электропроводностью, так же как и определение отношения этих двух видов электропроводности при одновременном их существовании, гораздо труднее обосновать, чем это может показаться на первый взгляд. Трудности особенно велики при высоких температурах и малых токах. Существенно то обстоятельство, что отдельные признаки сами по себе не являются решающими, и лишь только рассмотрение вопроса с единой точки зрения может способствовать устранению разногласий.

Можно считать выполнимость закона Фарадея за доказательство существования чистой ионной электропроводности. Отклонения же от закона Фарадея позволяют определить степень участия электронов в общей электропроводности вещества. Менее доказательны незначительные вещественные изменения на электродах даже тогда, когда они наблюдаются только при прохождении тока, а также незначительные отклонения от закона Ома при малых напряжениях, обусловленные наличием потенциалов разложения и поляризацией. Признаками электронной проводимости являются прежде всего: совершенно линейная зависимость тока от напряжения, сохраняющаяся до самых малых значений напряжения, и особенно наличие эффекта Холла.

Между ионной проводимостью и химическим строением в действительности существует взаимосвязь, однако она не настолько однозначна, чтобы в каждом отдельном случае можно было бы предсказать заранее характер проводимости.

На тот факт, что в чистых ионных проводниках могут протекать добавочные электронные токи, указывали Гудден и Поль, Поль и Гильш [4]. Тубанд с сотрудниками установили несколько случаев смешанной электропроводности, в которых обе части имеют приблизительно одинаковую величину. Соотношение между ионной и электронной частями проводимости едва ли можно считать за характеристику вещества, так как оно зависит не только от температуры, но и от других обстоятельств, определяющих электронную проводимость.

В основу данного изложения положена определенная группа тесно связанных между собой вопросов: о характере влияния процессов межзонного обмена и температуры на кинетические характеристики ряда веществ, имеющих различные структуры энергетических зон. Главной нашей целью является достижение принципиальной ясности в вопросах определения энергии уровня Ферми и классификации основных носителей заряда, участвующих в межзонном обмене и электрическом токе. Предпочтение будет отдаваться простым моделям, позволяющим аналитически исследовать качественную сторону вопроса, а также количественным численным расчетам, основанным на конкретных данных. Не ставим задачу изложения экспериментальной ситуации, а лишь привлекаем экспериментальные данные для иллюстрации основных выводов развитой методики. В основе изложения лежат развитый автором метод учета фактора взаимности межзонного обмена и вывод зарядовых чисел переноса в описании коэффициента электропроводности неупорядоченных структур и жидкостей, а также уравнения, позволяющие с единой точки зрения осветить кинетику электронных проводников.

Электроны и типы структурных связей

Пространственное распределение электронов, самых мобильных частиц атомного строения вещества, определяет тип реализуемой связи при образовании структуры вещества. В твердых телах различают металлическую, ковалентную, ионную и молекулярную типы связи. Образование определенного типа связи полностью обусловлено электрическими свойствами составляющих элементов и условием их встречи или сближения для его реализации. Например, для ионных и молекулярных связей принципиально важной характеристикой является электроотрицательность атомов, составляющих заданную структуру [5]. Для кристаллов с ковалентной связью принципиально сближение составляющих на расстояниях пространственного перекрытия облаков их электронной плотности. Для металлов кроме условия перекрытия электронных оболочек существенна реализация дальнего порядка в расположении составляющих элементов структуры.

В металлах электроны от всех атомов кристалла участвуют в коллективной связи, аналогичной ковалентной. Другими словами, в металлах весь образец связан общими коллективизированными электронами всеобъемлющей ковалентной связью. Движение электронов в кристаллах описывается спектром чередующихся зон разрешенных и запрещенных энергий. Фактически происхождение зонной структуры энергетического спектра электронов в кристалле связано с образованием самого кристалла из N атомов, каждый из которых в свободном состоянии обладает дискретным электронным энергетическим спектром. В результате взаимодействия между атомами кристалла N кратно вырожденные атомные уровни расширяются и образуют зонную структуру кристалла.

Отметим, что составляющими элементами структуры могут быть как одиночные атомы, так и структурные образования, обладающие вполне определенной внутренней симметрией. Например,

атомы элементарной ячейки ковалентных кристаллов (полупроводники) обладают более жесткой связью между составляющими ячейки, чем связи дальнего порядка с составляющими других ячеек. Коллективизированная часть электронов из металлической связи обычно является более жесткой по сравнению с ковалентной. В ковалентных кристаллах она менее жесткая из-за участия в ней малой доли всех электронов структурной связи. Однако их принципиальная роль для кинетических характеристик среды не позволяет даже в случае их малой концентрации ими пренебречь.

Следует заметить, что между ковалентными, молекулярными и ионными кристаллами существует плавный переход путем тесного сближения составляющих элементов последних или ослабления межъядерной связи первых. Если продолжить эту идеологию на некристаллические структуры или неупорядоченные кристаллы, то можно заметить, что последние являются продолжением ослабления структурных связей между составляющими в дальнем порядке, то есть подавление дальнего порядка в упорядочении структуры.

В этой публикации выполнен учет влияния элементов связей дальнего порядка при определении кинетических характеристик веществ, позволяющий описать с единой точки зрения конденсированные среды различных структур связей. Для неупорядоченных структур выведены важные характеристики процесса переноса разноименных зарядов – зарядовые числа переноса.

Двухзонная модель полупроводника и полуметалла

Зонное представление энергетического спектра электронов в кристаллах позволяет объяснить ряд свойств, благодаря которым твердые кристаллические структуры подразделяются на диэлектрики, металлы, полуметаллы и полупроводники. Важной отличительной характеристикой для них является коэффициент электропроводности, определяемый кинематикой основных носителей заряда, участвующих в электрическом токе. Энергетическая структура зон описывается зонной функцией энергии носителей тока $\varepsilon_i(\vec{p})$ – законом дисперсии, i – индекс номера зоны. Заполнение электронами энергетических состояний происходит в соответствии с распределением Ферми-Дирака и зависит от

функции плотности состояний $g(\varepsilon) = \frac{dn}{d\varepsilon}$, определяемой зонным законом дисперсии. В простейшем

изотропном случае, когда $\varepsilon(\vec{p}) = \frac{p^2}{2m^*}$, функция плотности состояний принимает корневой вид

$$g(\varepsilon) = A\varepsilon^{\frac{1}{2}}, \text{ где } A = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}, \text{ а } m^* \text{ – эффективная масса носителей заряда в зоне.}$$

Многозонное рассмотрение кинетических характеристик вещества сводится к переопределению фактора взаимного обмена на основе многозонной схемы спектра энергетических состояний электронов. Система зарядов, потенциальных носителей тока, подразделена на три основные составляющие: n_s – суммарная концентрация коллективизированных металлических электронов всех зон (электронов, способных перемещаться по всему объему образца); n – суммарная концентрация электронов всех зон проводимости вещества, участвующих в образовании тока; n_p – суммарная концентрация дырок во всех валентных зонах, участвующих в образовании тока.

Отметим, что электроны и дырки, способные к перемещениям только в пределах элементарной ячейки или в кластерных образованиях, не участвуют непосредственно в процессах переноса заряда. Их участие в образовании тока требует специального рассмотрения на основе теории прыжковой проводимости Мота и учета локализованных состояний электронов и дырок в модели Андерсона [6]. Вещества, обладающие прыжковым переносом заряда, составляют отдельный класс конденсированных сред с неупорядоченной атомной структурой. Их важнейшими представителями являются жидкости и аморфные твердые тела, наиболее распространенными – растворы электролитов и биологические среды.

Изоэнергетическая поверхность последнего заполненного электронами уровня энергии $\varepsilon(\vec{p}) = \varepsilon_F$ называется поверхностью Ферми, а энергия, соответствующая ей, – энергией Ферми. Для металлов существенно заполнение одной–единственной зоны, когда электроны занимают все состояния, отсчитанные от энергии дна зоны до энергии Ферми ε_F , которая зависит от концентрации носителей n_c .

В случае полупроводников и диэлектриков все доступные зоны при температуре $T = 0$ полностью заполнены электронами. Поэтому диэлектрики и полупроводники при температуре $T = 0$ не проводят ток. Однако при температуре $T \neq 0$ электроны способны преодолеть запрещенное энергетическое пространство шириной ε_G , которое у полупроводников довольно узкое, квантовыми переходами в ближайшую пустую зону. Поэтому, преодолев энергию ε_G , названную щелью для полупроводника, электроны заполняют открытую зону, в которой они доступны для участия в токе. Заметим, что дырки участвуют в образовании тока проводимости наравне с электронами, только их закон дисперсии, отсчитанный от потолка зоны, определен отрицательной эффективной массой $-m_p^*$. Для упрощения расчетов по зонной схеме введем отрицательный отчет энергии дырок. В таком аспекте зоны металлической проводимости и дырочной проводимости будут разделены наличием общего нулевого уровня отчета энергии.

Рассмотрим методику определения энергии Ферми и концентраций носителей в предложенной двухзонной схеме полупроводника (рис.1).

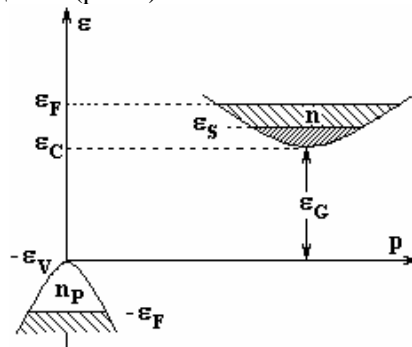


Рис. 1. Энергетическая схема двухзонного полупроводника

Расчет плотности состояний в зонах для параболического закона дисперсии и вычисление концентраций носителей с функцией распределения Ферми-Дирака приводит к результатам:

$$n_s = N_C \exp \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_C}{kT},$$

$$n = N_C \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_C}{kT}, \quad \text{где } N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{и} \quad N_P = 2 \left(\frac{2\pi m_p kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{есть эффективные плотности}$$

$$n_p = N_P \exp \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_F}{kT}$$

состояний в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно, а m_n и m_p – эффективные массы электронов и дырок.

Энергия Ферми, определенная по крайнему уровню заполнения состояний, одинакова для всех зон. Поэтому зоны задействованы в явлениях переноса в зависимости от соотношения между энергией Ферми и энергетическим расстоянием от начала отчета энергии и дном или потолком соответствующих зон электронов и дырок. Именно поэтому в зоне проводимости предполагается наличие концентрации n_s металлических электронов.

Введем параметр межзонной взаимности обмена электронами, определяющий собственную проводимость полупроводника благодаря туннельному переходу n_p электронов в зону проводимости из валентной зоны:

$$\alpha = nn_p = N_C N_P \exp \frac{\varepsilon_V - \varepsilon_C}{kT}.$$

Электроны собственной проводимости полупроводникового описания составляют разницу между полным заполнением и числом коллективизированных металлических электронов: $n_p = n - n_s$.

Энергия Ферми определяется относительным заполнением зон носителями заряда – электронами и дырками:

$$\varepsilon_F = \frac{\varepsilon_C + \varepsilon_V}{2} + \frac{kT}{2} \ln \frac{N_P}{N_C} + \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{n_p}.$$

Соотношение для энергии Ферми полупроводника определяется условием отсутствия коллективизированных металлических электронов $n_s = 0$:

$$\varepsilon_p = \frac{\varepsilon_C + \varepsilon_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \frac{m_p}{m_n}.$$

Вообще энергия уровня Ферми зависит от отношения полных концентраций разноименных носителей заряда – электронов и дырок ($\varepsilon_F = \varepsilon_p + \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{n_p}$) и может смещаться по отношению к значению ε_p в различные стороны – возрастания или убывания, в зависимости от отношения концентраций разноименных носителей заряда n/n_p . Например, уровню Ферми нулевой энергии соответствует соотношение между концентрациями разноименных носителей заряда вида $n_0 = n_p \exp\left(-\frac{2\varepsilon_p}{kT}\right)$. Это равенство наводит на мысль о возможности существования коллективизированных дырок и локализованных электронов, так как условие $n_0 < n_p$ при энергии Ферми полупроводника $\varepsilon_p > 0$ соответствует предположению о дырочной проводимости. Анализ этой возможности описания аналогичен анализу для коллективизированных электронов.

Энергия уровня Ферми проводника определяется относительной характеристикой заполнения, т.е. химическим потенциалом, отсчитанным от уровня ε_p : $\varepsilon_F = \varepsilon_p + \frac{kT}{2} \ln \frac{n}{n_0}$.

Трехзонное описание полупроводника и полуметалла

Описание кинетических процессов в модели полуметалла предполагает представление кинетических коэффициентов явления переноса через характеристики подсистем электронов и дырок, определенных подвижностями и концентрациями носителей заряда в различных энергетических зонах [7]. В таком аспекте формулы для кинетических коэффициентов имеют единую форму, которая включает характеристики подсистем в виде сумм по зонам. Например, коэффициент электропроводности выражается стандартной формулой вида $\sigma = q \sum_{i=1}^k n_i u_i$, где q – элементарный заряд частицы, u_i и n_i – подвижность и концентрация частиц в i -й зоне. Предложенная трехзонная модель описания кинетики носителей заряда содержит разделение электронов проводимости на подсистемы коллективизированных металлических и собственной проводимости, порожденных возбуждением переходов из валентных зон в зоны проводимостей. Основное отличие в описании полупроводника и полуметалла заключается в знаке параметра энергетической щели ε_G – для полуметалла она отрицательная.

Трехзонное описание позволяет выделить два параметра зонной структуры полуметалла – привычную полупроводниковую энергетическую щель ε_G и энергетический параметр перекрытия Δ .

Рассмотрим вычисление концентраций разноименных носителей заряда при стандартной форме описания кинетических характеристик для случая учета двух валентных зон полупроводника или полуметалла (рис. 2).

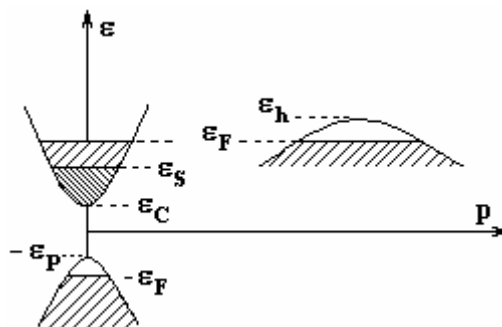


Рис. 2. Трехзонное представление энергетического спектра полуметалла

Представление концентраций в зонах по приведенной зонной схеме имеет вид

$$n_s = N_C \exp \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_C}{kT}, n = N_C \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_C}{kT}, n_p = N_p \exp \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_F}{kT}, n_h = N_h \exp \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_F}{kT},$$

где n_s – концентрация коллективизированных металлических электронов зоны проводимости, n – полная концентрация электронов зоны проводимости, n_p и n_h – концентрации дырок в двух валентных зонах.

Определим характеристики взаимности обмена между зоной проводимости и валентными зонами факторами α_h и α_p :

$$nn_h = N_C N_h \exp \frac{\varepsilon_h - \varepsilon_C}{kT} = \alpha_h, nn_p = N_C N_p \exp \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_C}{kT} = \alpha_p.$$

С учетом соотношения между концентрациями электронов собственной проводимости и суммарным вкладом двух валентных зон $n - n_C = n_h + n_p$ для определения концентрации носителей заряда в зоне проводимости получаем уравнение $n^2 - nn_C = \alpha_h + \alpha_p$, решение которого имеет вид

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4(\alpha_h + \alpha_p)} + n_s \right\}.$$

Концентрации дырок в зонах выражаются через величину $n_p = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4(\alpha_h + \alpha_p)} - n_s \right\}$

следующим образом: $n_h = \frac{\alpha_h n_p}{\alpha_h + \alpha_p}$, $n_p = \frac{\alpha_p n_p}{\alpha_h + \alpha_p}$.

Видно, что многозонное описание путем введения параметров взаимности обмена между зоной проводимости и валентными зонами в общем случае многих перекрывающихся зон определяется функциями концентраций электронов и дырок вида

$$n = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4 \sum_{i=1}^k \alpha_i} + n_s \right\}, n_i = \frac{\alpha_i n_p}{\sum_{i=1}^k \alpha_i}, n_p = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4 \sum_{i=1}^k \alpha_i} - n_s \right\}.$$

В таком аспекте коэффициент электропроводности элементарно представляется в виде

$$\sigma = q \left(nu_n + \sum_{i=1}^k n_i u_i \right) = \frac{q}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4 \sum_{i=1}^k \alpha_i} \left(u_n + \frac{\sum_{i=1}^k \alpha_i u_i}{\sum_{i=1}^k \alpha_i} \right) + n_s \left(u_n - \frac{\sum_{i=1}^k \alpha_i u_i}{\sum_{i=1}^k \alpha_i} \right) \right\}.$$

Здесь выделена роль частичных факторов взаимности межзонного обмена для коэффициента электропроводности с учетом участия в проводимости дырочных носителей различных валентных зон.

Отметим, что результаты вычисления энергии Ферми в двухзонной модели полностью адекватны для описания и в трехзонной модели только с переопределенной полной концентрацией электронов в зоне проводимости.

Кинетические характеристики полупроводника и полуметалла

Электропроводность является основной кинетической характеристикой конденсированных сред, в особенности твердых тел: $\sigma = q(nu_n + n_p u_p)$. Подвижности носителей заряда существенно зависят от температуры.

Рассмотрим методику расчета кинетических характеристик полупроводника или полуметалла с одной валентной зоной. Фактор взаимности в этом случае имеет вид

$$\alpha = nn_p = N_C N_p \exp \frac{\varepsilon_p - \varepsilon_C}{kT}.$$

Концентрация коллективизированных металлических электронов определена распределением Максвелла в зоне проводимости:

$$n_s = N_c \exp \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_c}{kT}.$$

Для полупроводников щель – положительная величина $\varepsilon_G = \varepsilon_c - \varepsilon_p > 0$, а для полуметаллов, наоборот ($\varepsilon_p - \varepsilon_c > 0$).

Концентрации электронов в зоне проводимости n и дырок в валентной зоне n_p для составной системы носителей заряда определены соотношениями

$$n = \frac{1}{2} \left(\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} + n_s \right),$$

$$n_p = \frac{1}{2} \left(\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} - n_s \right).$$

Электропроводность определяется равенством

$$\sigma = \frac{q}{2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} (u_n + u_p) + n_s (u_n - u_p) \right\}.$$

Рассмотрим случай, когда дрейфовые скорости носителей отличаются только мерой инерции их движения, то есть эффективными массами. Для того чтобы выделить особенности инерционных характеристик носителей, введем параметр отношения эффективных масс дырки к электрону $\gamma = \frac{m_p}{m_n}$

и приведенную массу носителей заряда $\bar{m} = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$. В этих обозначениях для подвижностей u_n и u_p получаем соотношения

$$u_n + u_p = \frac{q \langle \tau \rangle}{\bar{m}} \quad \text{и} \quad u_n - u_p = \frac{q \langle \tau \rangle (1 - \gamma)}{\bar{m} (1 + \gamma)},$$

где $\langle \tau \rangle$ – время релаксации носителей.

В результате преобразований коэффициент электропроводности приобретает вид, в котором выделена зависимость от параметра γ :

$$\sigma = \frac{q^2 \langle \tau \rangle}{2\bar{m}} \left(\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} - n_s \frac{1 - \gamma}{1 + \gamma} \right).$$

В случае металлической проводимости $\alpha \rightarrow 0$, и, следовательно, $\sigma_m = \frac{q^2 n_c \langle \tau \rangle}{m_n}$.

В случае собственной проводимости, когда $n_s \rightarrow 0$, имеем $\sigma_p = \frac{q^2 \langle \tau \rangle}{\bar{m}} \sqrt{\alpha}$.

Следовательно,

$$\sigma_m = \frac{q^2 N_c \langle \tau \rangle}{m_n} \exp \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_c}{kT}, \quad \sigma_p = \frac{q^2 N_c \langle \tau \rangle}{\bar{m}} \gamma^{\frac{3}{4}} \exp \left(-\frac{\varepsilon_G}{2kT} \right).$$

Преобразования коэффициента Холла приводят к результатам:

$$R = \frac{n_p u_p^2 - n u_n^2}{q (n u_n + n_p u_p)^2}, \quad \text{или} \quad R = \frac{q}{2\sigma^2} \left\{ \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} (u_p^2 - u_n^2) - n_s (u_p^2 + u_n^2) \right\}.$$

В принятых ранее обозначениях коэффициент Холла приобретает форму

$$R = \frac{2 \left[\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} (1 - \gamma^2) - n_s (1 + \gamma^2) \right]}{q \left[\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} (1 + \gamma) - n_s (1 - \gamma) \right]^2}.$$

В предельном случае чистого металла $\alpha \rightarrow 0$, и, следовательно, $R_m = -\frac{1}{qn_c}$, а в случае соб-

ственного полупроводника $n_s \rightarrow 0$, и, следовательно, $R_p = \frac{1-\gamma}{q\sqrt{\alpha}(1+\gamma)}$.

Таким образом, знак коэффициента Холла зависит от разности $1-\gamma$, которая определена структурой зон проводимости и валентности в зоне Бриллюэна:

$$R_m = -\frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_s - \epsilon_c}{kT}\right)}{qN_c}, \quad R_p = \frac{(1-\gamma)\exp\frac{\epsilon_G}{2kT}}{qN_c\gamma^{\frac{3}{4}}(1+\gamma)}.$$

Термоэлектродвижущая сила α_T

Если вдоль проводника существует градиент температуры, то на горячем торце электроны приобретают более высокие энергию и скорость, в результате чего возникает поток электронов, формирующий на концах образца разность потенциалов. Накопление заряда продолжается до тех пор, пока возникающая термоэлектродвижущая сила не вызовет уравновешивающий встречный поток электронов.

Термоэдс является один из основных электрических эффектов в твердых телах. Коэффициент термоэдс [8], который определяет взаимосвязь электродвижущей силы с градиентом температуры, наблюдающимся на торцах кристалла, находящегося при разности температур ΔT , равен:

$$\alpha_T = \frac{k}{q} \frac{\left[A(nu_n - n_p u_p) + nu_n \ln\left(\frac{N_c}{n}\right) - n_p u_p \ln\left(\frac{N_p}{n_p}\right) \right]}{nu_n + n_p u_p},$$

где A – константа, зависящая от типа кристаллической решетки и типа рассеяния носителей заряда. В результате этих преобразований коэффициент термоэдс приобретает вид

$$\alpha_T = \frac{k}{q} \frac{\left[A(n\gamma - n_p) + n\gamma \ln\frac{N_c}{n} - n_p \ln\frac{N_p}{n_p} \right]}{n\gamma + n_p}.$$

Учет соотношения взаимности в выражениях для концентраций разноименных носителей заряда позволяет выделить в формуле α_T явную зависимость от параметров γ и α :

$$\alpha_T(n_s, \alpha) = \frac{k}{q} \frac{\left\{ n_s \left[A(1+\gamma) + (1-\gamma) \ln\frac{n}{N_c} + \frac{\epsilon_G}{kT} \right] - \sqrt{n_s^2 + 4\alpha} \left[A(1-\gamma) + (1+\gamma) \ln\frac{n}{N_c} + \frac{\epsilon_G}{kT} \right] \right\}}{(1+\gamma)\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} - (1-\gamma)n_s},$$

где концентрация электронов проводимости определена стандартным соотношением $n = \frac{1}{2}(\sqrt{n_s^2 + 4\alpha} + n_s)$.

Рассматривая предельный случай сохранения только металлических электронов проводимости $\alpha \rightarrow 0$ (случай металла), для коэффициента термоэдс получаем выражение

$$\alpha_T(n_s, 0) = \frac{k}{q} \left(A - \frac{\epsilon_s - \epsilon_c}{kT} \right).$$

В противоположном пределе собственного полупроводника или полуметалла, когда $n_s \rightarrow 0$, коэффициент термоэдс приобретает форму

$$\alpha_T(0, \alpha) = -\frac{k}{q} \left[\frac{3}{4} \ln \gamma + \frac{1-\gamma}{1+\gamma} \left(A + \frac{\epsilon_G}{2kT} \right) \right],$$

где следует учесть, что ε_G в случае полуметалла является отрицательной величиной.

Многозонное рассмотрение кинетических характеристик вещества

Допустим, что кристаллическое вещество обладает многозонной структурой энергетических состояний носителей заряда – электронов и дырок, составленной из k зон проводимостей и l зон валентностей. Будем различать электроны коллективизированных металлических состояний в каждой из зон проводимостей, полная концентрация которых определена суммой их частных концентраций в зонах: $n_S = \sum_{i=1}^k \lambda_i N_{ci} \exp \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_{ci}}{kT}$, где ε_{ci} – энергия дна i -й зоны проводимостей, N_{ci} – плотность состояний в i -й зоне, λ_i – кратность эквивалентных минимумов энергий внутри зоны Бриллюэна, ε_S – энергия заполнения состояний коллективизированными металлическими электронами.

Полная концентрация носителей заряда в зонах проводимостей определяется аналогичным соотношением вида $n = \sum_{i=1}^k \lambda_i N_{ci} \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{ci}}{kT}$, где ε_F – энергия уровня полного предельного заполнения состояний, названная энергией Ферми.

Заполнение состояний зон валентностей определяется аналогичным соотношением вида $n_p = \sum_{j=1}^l \kappa_j N_{vj} \exp \frac{\varepsilon_{vj} - \varepsilon_F}{kT}$, где ε_{vj} – энергия уровня потолка j -й валентной зоны, N_{vj} – число плотности энергетических состояний в j -й зоне, κ_j – кратность эквивалентных максимумов энергий внутри зоны Бриллюэна.

Между полным числом электронов n и полным числом дырок n_p имеется соотношение взаимности обмена равноименными носителями заряда между зонами проводимостей и валентностей:

$$\alpha(T) = nn_p = \sum_{i=1}^k \lambda_i N_{ci} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT} \right) \sum_{j=1}^l \kappa_j N_{vj} \exp \left(\frac{\varepsilon_{vj}}{kT} \right).$$

Фактор взаимности $\alpha(T)$, зависящий только от структуры зон вещества и температуры, определяет обмен между всеми зонами вещества. Концентрации носителей, электронов в зонах проводимостей n и дырок в зонах валентностей n_p , удовлетворяют системе алгебраических уравнений вида

$$\begin{cases} nn_p = \alpha, \\ n - n_p = n_p. \end{cases}$$

Следовательно, полные концентрации носителей заряда, электронов n и дырок n_p определены концентрацией коллективизированных металлических электронов n_S и фактором многозонной взаимности α известными уже соотношениями для концентраций n и n_p .

Значение энергии уровня Ферми определяется одним из двух соотношений вида

$$\varepsilon_F(T) = kT \ln \frac{n}{\zeta_c} = kT \ln \frac{\zeta_v}{n_p}, \text{ где величины } \zeta_c \text{ и } \zeta_v \text{ определены формулами}$$

$$\zeta_c(T) = \sum_{i=1}^k \lambda_i N_{ci} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT} \right), \quad \zeta_v(T) = \sum_{j=1}^l \kappa_j N_{vj} \exp \left(\frac{\varepsilon_{vj}}{kT} \right).$$

Сохраняя полную аналогию в отношении представления уровня Ферми собственного полупроводника, определим энергию Ферми выражением $\varepsilon_F(T) = \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{n\zeta_v}{n_p\zeta_c} \right)$, которое, в случае вещества с одной зоной валентностей и одной проводимостей, переходит в известную формулу энергии Ферми полупроводника [7].

Таким образом, определение концентраций носителей заряда n и n_p , а также энергии Ферми $\varepsilon_F(T)$ системы сводится к вычислению температурных функций $\alpha(T)$, $\zeta_c(T)$ и $\zeta_v(T)$, которые для известной структуры зон вещества легко вычисляются.

Концентрации носителей заряда в каждой из зон проводимостей и валентностей определяются энергией Ферми формулами:

$$n_i = \lambda_i N_{ci} \exp \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{ci}}{kT}, \quad n_{pj} = \kappa_j N_{vj} \exp \frac{\varepsilon_{vj} - \varepsilon_F}{kT}.$$

Согласно определению энергии Ферми выражения для зонных концентраций могут быть представлены через полные концентрации носителей заряда формулами

$$n_i = \lambda_i N_{ci} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT} \right) \frac{n}{\zeta_c},$$

$$n_{pj} = \kappa_j N_{vj} \exp \left(\frac{\varepsilon_{vj}}{kT} \right) \frac{n_p}{\zeta_v}.$$

Концентрация коллективизированных электронов зависит от структурного фактора ζ_c и энергии ε_s . Полные концентрации носителей заряда удовлетворяют уравнению $n - n_s = n_p$, которое позволяет вывести следующую формулу для вычисления энергии Ферми:

$$\varepsilon_F(T) = \varepsilon_s + kT \ln \left[\left(1 + \sqrt{1 + 4 \frac{\zeta_v}{\zeta_c} \exp \left(-\frac{2\varepsilon_s}{kT} \right)} \right) / 2 \right].$$

Пределу собственной проводимости соответствует $\varepsilon_s \rightarrow -\infty$.

Кинетические характеристики вещества, обладающего электронно-дырочной проводимостью, определяются стандартными формулами общего вида. Например, электропроводность, коэффициент Холла и термоэдс определяются известными формулами [8].

Вещества с составной системой носителей заряда

Вещества, занимающие промежуточное положение по электрическим свойствам между металлами и полупроводниками, являются полуметаллами. Характерная особенность структурного описания свойств полуметаллов – слабое перекрытие валентных зон и зон проводимости. Это обстоятельство приводит к тому, что полуметаллы остаются проводниками вплоть до абсолютного нуля температуры при сравнительно малой концентрации носителей тока ($10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$). С ростом температуры число носителей тока увеличивается и электропроводность растет, что является характерной особенностью полупроводников. Полупроводники отличаются от металлов тем, что их электропроводность зависит экспоненциально от энергии активации проводимости: $\varepsilon_A - \sigma = \sigma_0 \exp \left(-\frac{\varepsilon_A}{kT} \right)$.

Это означает, что величина ε_A представляет собой некую энергию связи для носителей тока, преодолевая которую они становятся свободными для участия в токе. Для лучших проводников тока – металлов – характерна высокая удельная электропроводность с концентрацией электронов проводимости порядка $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$. В аспекте аналитического описания электрических свойств металлы представляют собой остов положительных ионов, погруженный в высокоподвижный электронный газ. Этот газ электронов цементирует структуру решетки остова благодаря высокому уровню трансляционной симметрии.

Оказывается, что различный уровень удельной электропроводности металлов, полуметаллов и полупроводников не единственное принципиальное отличие этих веществ. Фундаментальное их отличие состоит в том, что в полуметаллах и полупроводниках носителями тока кроме электронов являются и положительные заряды. Ими оказались не ионы, а свободные места электронов в валентной зоне, откуда электроны перешли в зоны проводимостей. Другими словами, электронная плотность заряда в зоне Бриллюэна обладает областями пространства пониженной плотности относительно его среднего значения. Это подтверждается экспериментальными измерениями эффекта Холла – генерации разности потенциала в направлении, перпендикулярном к току и магнитному полю. У некоторых металлов даже наблюдается незначительный эффект Холла, который позволяет утверждать, что дырки принимают участие в электропроводности и металлов. Другими словами, проводимость веществ ме-

таллов, полуметаллов и полупроводников является как бы составной из коллективизированных электронов, дырок и электронов, перешедших в зоны проводимостей из валентных зон. Если для металлов с успехом можно пренебречь собственной проводимостью, то для полупроводников обычно пренебрегают металлической. Естественно, что в полуметаллах следует сохранить составную проводимость. Оказывается, что в описании кинетических явлений все-таки пренебрегают металлической проводимостью в полуметаллах. Последствия таковы, что для обеспечения кинетики носителей заряда в идеологии описания одной собственной проводимости возникает необходимость перераспределения энергии и импульса (инерции) носителям тока – электронам и дыркам. Уменьшение количества дырок из-за пренебрежения металлической проводимостью приводит к завышению величин их эффективных масс, иногда превышающих эффективные массы электронов в сотни раз. Другой особенностью кинетических характеристик является их явная зависимость от отношений эффективных масс носителей заряда. Так как энергия уровня Ферми существенно зависит как от температуры, так и от концентрации заполнения состояний коллективизированными носителями, то уровень может смещаться в область не параболичности закона дисперсии согласно реальной схеме зон вещества. Учет последних особенностей требует знать полную схему энергетических зон в зоне Бриллюэна.

В данной публикации кинетические явления в полуметаллах переопределяются на основе составной проводимости с учетом подсистем металлических электронов. Основной модификацией описания служат переопределение энергии уровня Ферми и выявление температурной зависимости кинетических характеристик вещества.

Согласно представленной трехзонной схеме рассмотрим случай полуметалла при наличии двух зон валентностей, аналогичных зонам висмута [9]. Методика расчета кинетических характеристик состоит в выборе отсчета энергии по зонной схеме от дна основной зоны проводимостей. Основной зоне соответствует минимальная энергия уровня дна зоны среди всех зон проводимостей. Полуметаллы обычно характеризуются двумя основными энергетическими параметрами: щелью $E_G = \varepsilon_c - \varepsilon_p$ и энергией перекрытия $\Delta = \varepsilon_v - \varepsilon_c$. Началом отсчета можно выбрать уровень энергии дна основной зоны проводимостей, поэтому энергии потолков зон валентностей находятся по разные стороны относительно точки начала отсчета $\varepsilon_v = \Delta$ и $\varepsilon_p = -E_G$. Таким образом, формула для вычисления энергии Ферми принимает вид

$$\varepsilon_F(\bar{n}_s, T) = kT \ln \frac{\bar{n}}{\zeta_c} = kT \ln \frac{\bar{\zeta}_v}{\bar{n}_p}, \text{ где введены относительные концентрации вида } \bar{n}_s = \frac{n_s}{N_{c0}}, \bar{n} = \frac{n}{N_{c0}},$$

$$\bar{n}_p = \frac{n_p}{N_{v0}}, N_{c0} \text{ и } N_{v0} - \text{плотности состояний в основных зонах проводимостей и валентностей.}$$

Относительные величины $\bar{\zeta}_c$ и $\bar{\zeta}_v$ определены соотношениями

$$\bar{\zeta}_c = \frac{\zeta_c}{N_{c0}} = \sum_{i=1}^k \lambda_i (\gamma_{i0})^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{ci}}{kT}\right), \bar{\zeta}_v = \frac{\zeta_v}{N_{v0}} = \sum_{j=1}^l \kappa_j (\gamma_{j0})^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{\varepsilon_{vj}}{kT}\right).$$

Здесь введены отношения эффективных масс электронных зон проводимостей и валентностей к соответствующим эффективным массам основных зон:

$$\gamma_{i0} = \frac{m_{ci}}{m_{c0}} \text{ и } \gamma_{j0} = \frac{m_{vj}}{m_{v0}}. \text{ Энергии } \varepsilon_{ci} \text{ и } \varepsilon_{vj} \text{ определены разностями } \varepsilon_{ci} = \varepsilon_i - \varepsilon_c \text{ и } \varepsilon_{vj} = \varepsilon_j - \varepsilon_v.$$

Концентрации разноименных носителей заряда вычисляются по формулам

$$\bar{n} = \frac{1}{2} \left[\sqrt{\bar{n}_s^2 + 4\gamma_{vc}^{\frac{3}{2}} \bar{\alpha}} + \bar{n}_s \right], \bar{n}_p = \frac{1}{2\gamma_{vc}^{\frac{3}{2}}} \left[\sqrt{\bar{n}_s^2 + 4\gamma_{vc}^{\frac{3}{2}} \bar{\alpha}} - \bar{n}_s \right].$$

Здесь отношение эффективных масс основных зон валентностей и проводимостей $\gamma_{vc} = \frac{m_v}{m_c}$,

а относительный фактор взаимностей зон определен соотношением $\bar{\alpha} = \bar{\zeta}_c \bar{\zeta}_v$.

Расчет кинетических характеристик вещества полуметалла выполняется по схеме существования двух типов носителей заряда – электронов и дырок. Подвижности носителей определены фор-

мулой общего вида $u_{n,p} = \frac{q}{m_{n,p}} \langle \tau \rangle$, где q – абсолютное значение величины заряда носителей,

$m_{n,p}$ – эффективные массы электронов и дырок вне зависимости от структуры зон вещества. Время релаксации τ одинаковое для обеих подсистем носителей заряда вне зависимости от их принадлежности зонам вещества.

В представленной интерпретации двухкомпонентной системы носителей зарядов – электронов и дырок – времена их релаксаций одинаковы, в том смысле, что они представляют время стабилизации равновесного токового режима в среде. В таком аспекте аналитическое описание кинетических характеристик вещества упрощается введением инерционного соотношения: $\frac{u_n}{u_p} = \frac{m_p}{m_n} = \gamma_{pn}$.

В результате простых преобразований кинетические коэффициенты электропроводности $\sigma(\varepsilon_s, T)$, Холла $R(\varepsilon_s, T)$ и термоэдс $\alpha_T(\varepsilon_s, T)$ выражаются через концентрации носителей формулами

$$\sigma(\varepsilon_s, T) = qu_n(n + \gamma_{np}n_p), \quad R(\varepsilon_s, T) = \frac{\gamma_{np}^2 n_p - n}{q(n + \gamma_{np}n_p)^2},$$

$$\alpha_T(\varepsilon_s, T) = \frac{k \left[A(n - \gamma_{np}n_p) + \gamma_{np}n_p \ln \frac{n_p}{N_p} - n \ln \frac{n}{N_c} \right]}{q(n + \gamma_{np}n_p)}.$$

После перехода к относительным концентрациям носителей заряда \bar{n} и \bar{n}_p , а также выделения температурной зависимости подвижности и плотностей состояний эти формулы приобретают удобный для численного счета вид:

$$\frac{\sigma(\varepsilon_s, T)}{\sigma_0} = \left(\frac{T}{293} \right)^3 (\bar{n} + \sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p}), \quad \frac{R(\varepsilon_s, T)}{R_0} = \frac{\sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p} - \bar{n}}{\left(\frac{T}{293} \right)^2 (\bar{n} + \sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p})^2},$$

$$\frac{\alpha_T(\varepsilon_s, T)}{\alpha_{T_0}} = \frac{A(\bar{n} + \sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p}) + \sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p} \ln \bar{\zeta}_v - \bar{n} \ln \bar{\zeta}_c - \frac{\varepsilon_F}{kT} (\bar{n} + \sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p})}{\bar{n} + \sqrt{\gamma_{pn} \bar{n}_p}},$$

где σ_0, R_0 и α_{T_0} – коэффициенты электропроводности σ , Холла R и термоэдс α_T , определенные при комнатной температуре $T_0 = 293\text{K}$:

$$\sigma_0 = qu_n(T = 293)N_c(T = 293), \quad R_0 = q^{-1}N_c^{-1}(T = 293), \quad \alpha_{T_0} = q^{-1}k.$$

В результате счета на компьютере получены зависимости от температуры и энергии уровня заполнения коллективизированными электронами.

Компьютерный счет

Компьютерный счет кинетических характеристик вещества выполнен для импровизированного полуметалла, у которого $\Delta = 15,3$ мэВ и $\varepsilon_G = 25$ мэВ. Межзонные отношения эффективных масс в данном счете приняты постоянными: $\gamma_{vc} = 3,33$, $\gamma_{pv} = 1/11$ и $\gamma_{pc} = 0,33$. Отметим, что при выполнении счета по конкретной трехзонной схеме γ_{vc} , γ_{pv} и γ_{pc} являются сложными функциями температуры, так как они зависят от смещений уровня Ферми в областях непараболичности зонных законов дисперсии. Числа λ_1 и κ_1 равны единице, а $\kappa_2 = 6$ соответственно шести точкам экстремумов в зоне Бриллюэна.

Результаты вычислений представлены графически как зависимости от температуры T и концентрации коллективизированных электронов через энергетический параметр распределения ε_s . Для идентификации семейства кривых по температуре T при различных ε_s и семейства кривых по пара-

метру ϵ_s при различных значениях температуры номерам кривых соответствуют значения параметров из табл. 1 и 2.

Таблица 1. Идентификатор кривых по параметру ϵ_s , определяющий энергетический уровень концентрации коллективизированных квазичастиц (электронов)

Номер кривой	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ϵ_s , мэВ	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20

Таблица 2. Идентификатор кривых по температуре

Номер кривой	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T , К	30	45	60	75	90	105	120	135	150	165
Номер кривой	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
T , К	180	195	210	225	240	255	270	285	300	315

Отметим, что требование соответствия эксперименту не может быть полным ввиду выполнения счета только в энергетической области параболичности зонных законов дисперсии. Таким образом, допущено пренебрежение температурной зависимостью эффективных масс носителей зарядов.

Поведение относительных характеристик вещества (полуметалла) представлено 16 графиками. Графики сгруппированы парами по температуре T и параметру ϵ_s . На каждом из графиков сохранены лишь наиболее выделенные кривые, отобранные из полных семейств 9 и 20 графиков.

На данном этапе представления результатов счета воздержимся от комментариев, поясняющих особенности поведения и физические причины их порождающие.

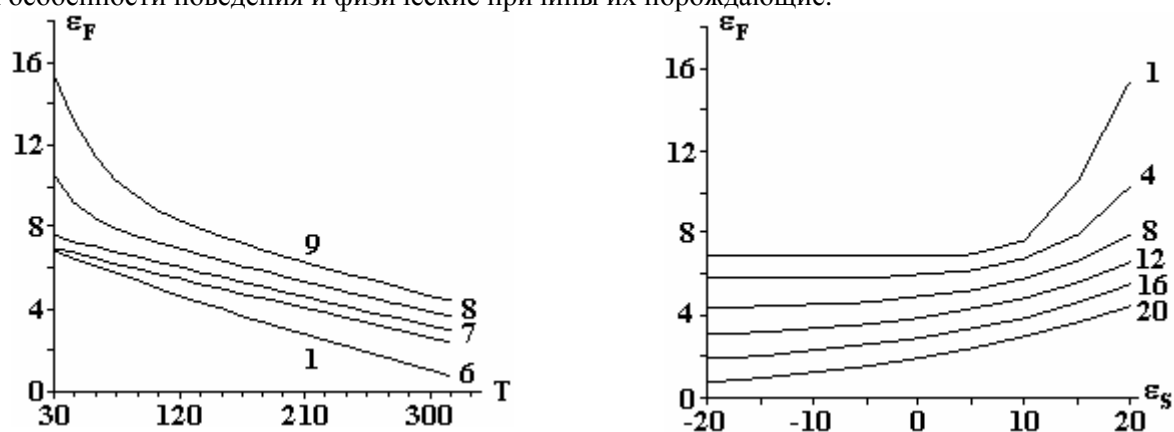


Рис. 3. Энергия Ферми, выраженная в миллиэлектронвольтах

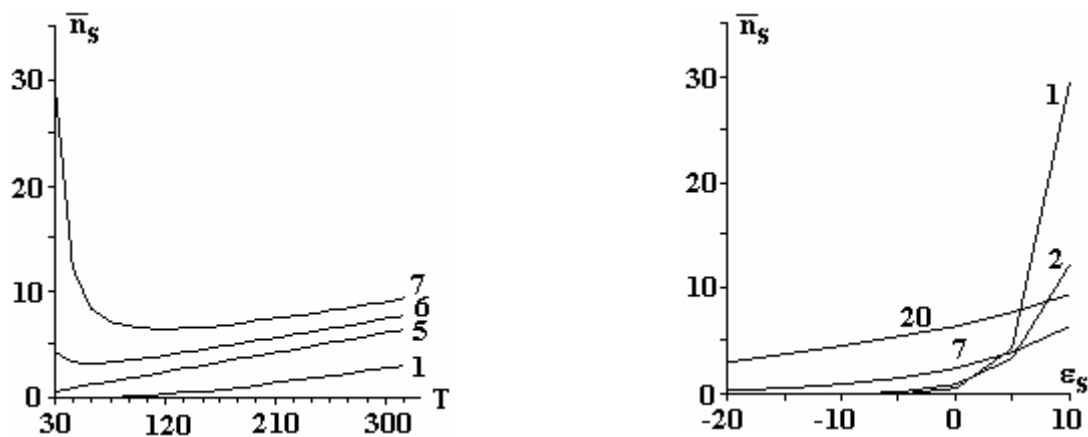


Рис.4. Концентрация коллективизированных электронов в единицах N_{co}

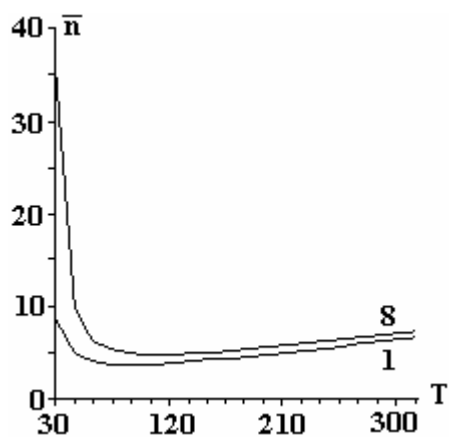


Рис.5. Концентрация электронов проводимости в единицах N_{co}

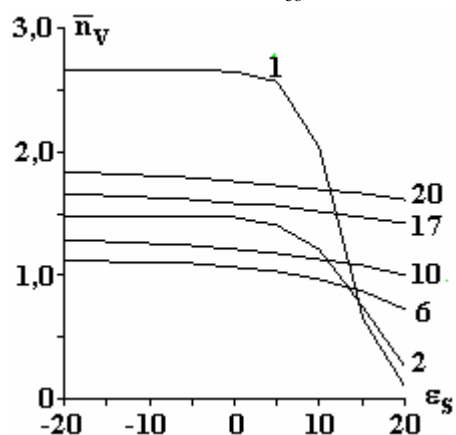
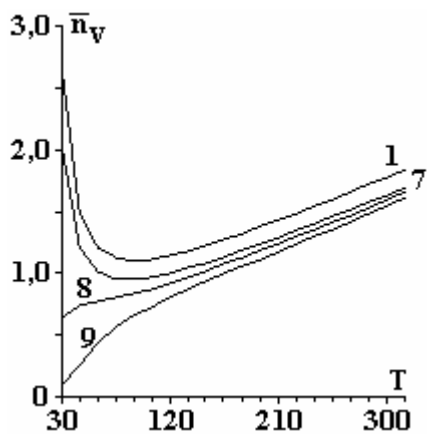
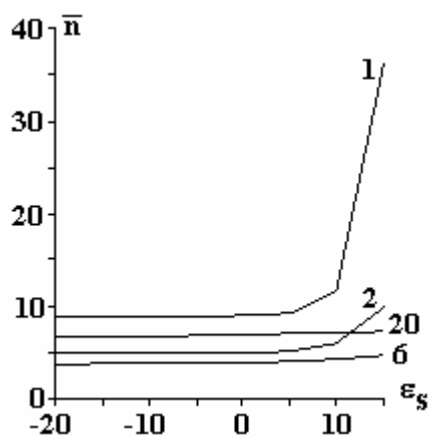


Рис.6. Концентрация дырок основной зоны валентностей в единицах N_{vo}

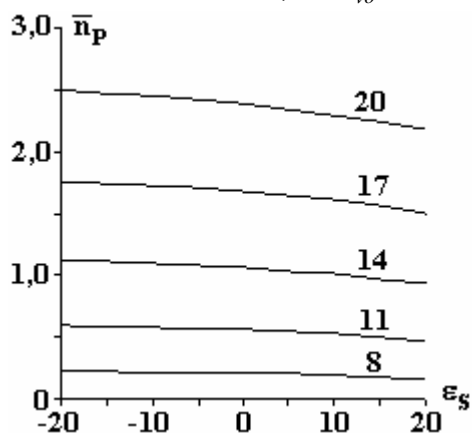
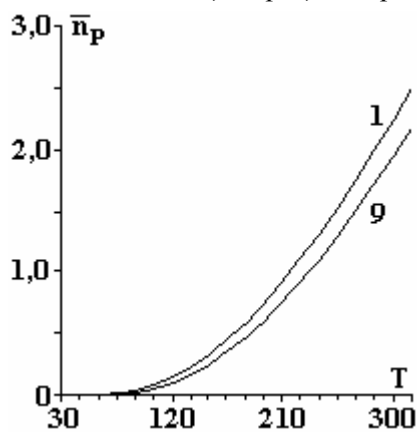


Рис.7. Концентрация дырок второй зоны валентностей в единицах N_{vo}

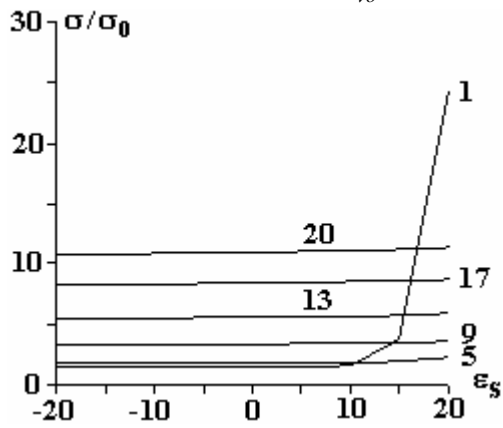
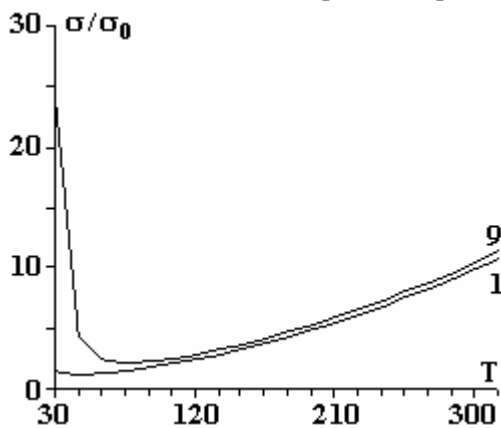


Рис.8. Электропроводность в единицах σ_0

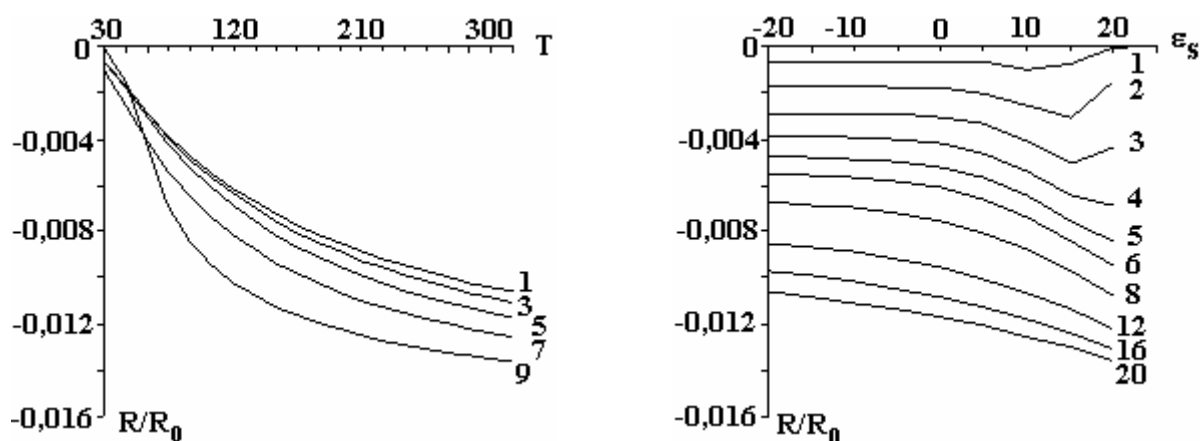


Рис.9. Коэффициент Холла в единицах R_0

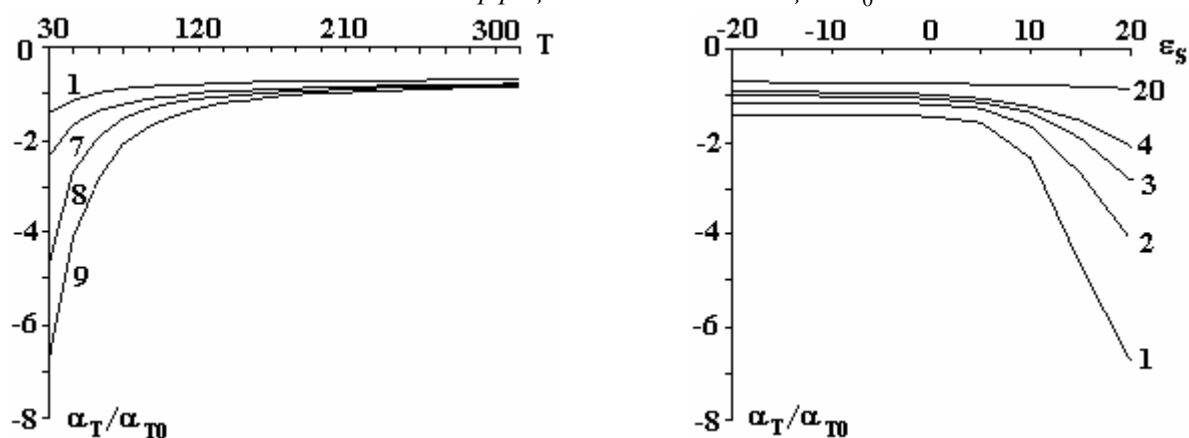


Рис.10. Коэффициент термоэдс ($A=1$) в единицах α_{T_0}

Электропроводность растворов электролитов

Электропроводность жидкостей определяется возможностью движения носителей заряда под действием электрического поля E , определяющего ток через раствор электролита. Свободному движению заряженных частиц в растворах препятствует поляризационное трение, возникающее в результате кулоновского взаимодействия носителей тока. Уравнения движения разноименных носителей заряда одинаковой валентности представлены системой уравнений (1) в статье [10]. Эти уравнения, представленные в относительных кинетических переменных (скорости $v = v_+ + v_-$ и импульса $P = m_- v_- - m_+ v_+$), имеют форму приведенных уравнений вида

$$\begin{cases} m \frac{dv}{dt} = qE - \bar{\mu}v, \\ \frac{dP}{dt} = v(\mu_+ - \mu_-), \end{cases}$$

где μ_+ и μ_- – коэффициенты поляризационного трения для анионов и катионов соответственно, q – абсолютное значение величины заряда разноименных носителей тока. Приведенные величины зависят от масс носителей следующим образом: масса $m = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-}$, коэффициент трения

$$\bar{\mu} = \frac{m_+ \mu_- + m_- \mu_+}{m_+ + m_-}.$$

Согласно теории Дебая-Хюккеля плотность пространственного заряда вблизи определенного иона определяется функцией распределения с определенным радиусом экранирования, зависящим от температуры раствора [11]. Другими словами, во внешнем поле носители заряда будут подчиняться свободному движению только с предопределенными, эффективными зарядами, величины которых

продиктованы плотностью зарядового окружения. Следовательно, свободному движению частиц носителей тока во внешнем поле E приписываются эффективные заряды:

$$q_+ = q - \mu_+ u, \quad q_- = q - \mu_- u,$$

здесь $u = v/E$ представляет относительную подвижность, общую для обоих видов зарядов. Следовательно, новые квазичастицы, носители зарядов с зарядовыми числами $\mathcal{G}_+ = q_+/q$ и $\mathcal{G}_- = q_-/q$, совершают свободное движение в поле E , избавленное от трения со средой.

Стабилизация токового режима происходит за время $\tau = m/\bar{\mu}$, при этом подвижность равняется отношению $\frac{q}{\bar{\mu}}$. Таким образом, зарядовые числа, определяющие перенос зарядов в электролите, равны:

$$\mathcal{G}_+ = 1 - \frac{\mu_+}{\bar{\mu}}, \quad \mathcal{G}_- = 1 - \frac{\mu_-}{\bar{\mu}}.$$

В таком аспекте электропроводность раствора электролита определяется обобщенной формулой $\sigma = (q_+ + q_-)nu = (\mathcal{G}_+ + \mathcal{G}_-) \frac{nq^2}{\bar{\mu}}$, где n – концентрация электролита. Зарядовые числа переноса и электропроводность раствора электролита могут быть представлены в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_+ &= \frac{m_+(\mu_- - \mu_+)}{m_-\mu_+ + m_+\mu_-}, \\ \mathcal{G}_- &= -\frac{m_-(\mu_- - \mu_+)}{m_-\mu_+ + m_+\mu_-}, \\ \sigma &= \frac{nq^2(m_+^2 - m_-^2)(\mu_- - \mu_+)}{m_-\mu_+ + m_+\mu_-}. \end{aligned}$$

Такое представление кинетических характеристик раствора электролита является неполным – его следует дополнить фактором силового воздействия электрического поля на среду: $F = \frac{dP}{dt} = v(\mu_+ - \mu_-)$, который в стабилизированном токовом режиме принимает вид $F = \frac{qE(\mu_+ - \mu_-)}{\bar{\mu}}$. Отметим, что между плотностью тока $j = \sigma E$ и силовым воздействием на электролит в принятой здесь модели устанавливается соотношение $\frac{j}{F} = nq \frac{m_- - m_+}{m_+ + m_-}$. Заметим, что исчезновение силового воздействия возможно только при условии $\mu_+ = \mu_-$, приводящем тут же к исчезновению тока. Таким образом, прохождение тока неминуемо взаимосвязано с силовым воздействием электрического поля на электролит. Это указывает на отмеченное в статье [10] действие разрушительного характера в биологических средах – электроплазмолиз сырья. Заметим также, что при выполнении условий $m_+ \neq m_-$ и $\mu_+ \neq \mu_-$, которые являются почти безусловными для большинства электролитов, перенос заряда может произойти в стабилизированном токовом режиме. Это означает, что ток в электролитах будет течь до тех пор, пока не прекратятся процессы диссоциации и рекомбинации носителей в растворе. Вообще наблюдение условия сатурации тока не всегда возможно.

Стабилизация токового режима в электролитной среде происходит за время τ .

Носители тока преодолевают расстояние между электродами d за время $\tau_d = \frac{d}{v} = \frac{\bar{\mu}d}{qE}$. Таким образом, стабилизация токового режима возможна при условии, что $\tau < \tau_d$, или при умеренных полях $E < \frac{\bar{\mu}^2 d}{mq}$.

Кроме того, чисто физическое рассмотрение стабилизации тока в электролитах приемлемо для ограниченных интервалов концентрации раствора электролита, определенных уравновешенным уровнем диссоциации-рекомбинации носителей тока в растворе. Другими словами, электропроводность растворов в большей части является электрохимической характеристикой среды, чем кинетической, включающей обе при ее аналитическом описании.

Согласование чисел переноса зарядов носителями тока, принятых в электрохимии, может увязать зависимость коэффициента электропроводности растворов с химическими преобразованиями под воздействием поля самого электролита. Введенные числа переноса зарядов, исходящие от физического описания процесса, аналогичны принятым в электрохимии. Оценка чисел переноса для различных разбавленных растворов электролитов в воде [12] выполнена по формулам двухкомпонентной системы носителей заряда. Коэффициенты трения аппроксимированы формулой Стокса [13]. Значения зарядовых чисел переноса представлены в табл. 3.

Отметим, что числа переноса вообще зависят от температуры и концентрации электролита. Представленная модель не предусматривает выявления температурной и концентрационной зависимостей. Кроме того, модель развернута аналитически только для одновалентных носителей в случае парного взаимодействия.

Таблица 3. Значения зарядовых чисел переноса

Электролит	AgNO ₃	NaCl	KCl	HCl
Число переноса катиона	$\mathcal{G}_{\text{Ag}^+} = 0,31$	$\mathcal{G}_{\text{Na}^+} = 0,25$	$\mathcal{G}_{\text{K}^+} = 0,16$	$\mathcal{G}_{\text{H}^+} = 1$
Число переноса аниона	$\mathcal{G}_{\text{NO}_3^-} = -0,18$	$\mathcal{G}_{\text{Cl}^-} = -0,38$	$\mathcal{G}_{\text{Cl}^-} = -0,14$	$\mathcal{G}_{\text{Cl}^-} = -35$
Электролит	KBr	KI	KNO ₃	LiCl
Число переноса катиона	$\mathcal{G}_{\text{K}^+} = 0,14$	$\mathcal{G}_{\text{K}^+} = 0,13$	$\mathcal{G}_{\text{K}^+} = 0,14$	$\mathcal{G}_{\text{Li}^+} = 0,25$
Число переноса аниона	$\mathcal{G}_{\text{Br}^-} = -0,28$	$\mathcal{G}_{\text{I}^-} = -0,43$	$\mathcal{G}_{\text{NO}_3^-} = 0,22$	$\mathcal{G}_{\text{Cl}^-} = -1,26$
Электролит	NH ₄ Cl	KOH	LiOH	NaOH
Число переноса катиона	$\mathcal{G}_{\text{NH}_4^+} = 0,08$	$\mathcal{G}_{\text{K}^+} = 0,1$	$\mathcal{G}_{\text{Li}^+} = 0,31$	$\mathcal{G}_{\text{Na}^+} = 0,24$
Число переноса аниона	$\mathcal{G}_{\text{Cl}^-} = -0,16$	$\mathcal{G}_{\text{OH}^-} = -0,04$	$\mathcal{G}_{\text{OH}^-} = -0,76$	$\mathcal{G}_{\text{OH}^-} = -0,18$

Комментарии и выводы

Металлическая проводимость, основанная на всеобъемлющей ковалентной связи, когда из-за перекрытия атомных оболочек электронной плотности некая доля всех электронов, участвующих в кристаллической связи, свободна, является основополагающей для кристаллических проводников. По существу, это удивительное свойство ковалентной связи между атомами, когда в области перекрытия электронных оболочек у электронов связи появляется излишняя свобода. Доля свободных электронов (квазичастиц) пропорциональна относительному объему области перекрытия всех атомов, участвующих в ковалентной связи. Поэтому даже у металлов первой группы коэффициенты электропроводности различные.

Закон дисперсии для свободной квазичастицы всегда параболический, только с переопределенной массой. Можно смело утверждать, что вещества с электронной проводимостью в структурном строении основываются на ковалентных связях. В металлах всеобъемлющая ковалентная связь, названная металлической, основывается на перекрытии атомных облаков электронной плотности с большим числом ближайших соседей перекрытия. Осуществление такой связи приводит к обретению электронами связи излишней свободы. В лучших проводниках такие электроны составляют десятые доли электрона на атом решетки. Именно эту характеристику свободы квазичастиц определяют эффективной массой.

В полупроводниках и полуметаллах отличают электроны металлической связи, осуществляющие связь между цельными структурными единицами кристалла (ячейками), от электронов внутренних связей. Ковалентные связи внутри элементарных ячеек по жесткости находятся на более вы-

соком уровне и определяют превалирующую стабильность структуры ячеек. Электроны этих связей обретают свободу только в обменных процессах внутри ячеек, так как уход из связи оставляет свободное место для изменения ячейечной электронной плотности. Таким образом, в собственной проводимости полупроводника участвуют те же электроны ковалентных связей.

Согласно принятой идеологии наличие физического перекрытия атомных облаков электронной плотности означает, что вещество обладает электронной проводимостью. Естественно, менее плотные структуры, для которых не характерно перекрытие атомных оболочек электронной плотности, электронной проводимостью не обладают. Например, ионные или молекулярные кристаллы могут обладать значительной электронной проводимостью только под давлением, достаточным для обеспечения перекрытия электронных оболочек.

Отметим, что зонная структура ковалентных кристаллов является приближенной схемой ячейечной кинетики электронов. Модельные ошибки зонной схемы могут превалировать над ошибками расчета моделей. Поэтому вычисления с параболическим законом дисперсии в зонах вполне оправданы экспериментальным учетом эффективных масс квазичастиц.

Обширный класс ионных проводников не исключает наличия электронной проводимости у них, только ее доля в общей проводимости, по-видимому, незначительна.



Поскольку это последняя работа нашего коллеги, сочли целесообразным сопроводить ее памятной информацией.

Николай Иванович Ботошан родился 6 августа 1941 г. в с. Дрепкауцы Бричанского района Республики Молдова. Окончил среднюю школу в родном селе и в 1959 году поступил на физический факультет Кишиневского госуниверситета. Как один из лучших выпускников был оставлен при кафедре теоретической физики, руководимой проф. Ю.Е. Перлиным, впоследствии ставшим член.-корреспондентом Академии наук Молдовы.

В Институте прикладной физики работает с 1978 г. Защитил успешно диссертацию по сверхпроводимости в 1980 г. под руководством академика В. А. Москаленко. В 1985 г. перешел в Лабораторию электрической обработки продуктов растениеводства.

Николай Иванович, вне всякого сомнения, был талантливым физиком. Научные интересы ученого охватывали весьма широкий круг исследований – от элементарных частиц до вопросов, связанных с землетрясениями и астрономией. Его отличало огромное трудолюбие, он обладал уникальной интуицией и мог объяснить самые различные явления и закономерности. С большим энтузи-

азмом и самоотдачей работал как с учениками и студентами, так и с научными сотрудниками, более того, он всегда старался прийти на помощь тому, кто в ней нуждался. Нельзя недооценить нашего коллегу и как изумительного собеседника, умеющего поддержать разговор практически по любым вопросам.

Николай Иванович ушел из жизни ранним утром 11 декабря 2006 г., поднимаясь по ступенькам Института прикладной физики в лабораторию, которой в последнее время руководил весьма старательно во имя возрождения ее былой славы и продвижения благодатных электроплазменных технологий.

Особенно не хватает Николая Ивановича в части исследований, проводимых лабораторией. И это истинное подтверждение того, что, уходя, коллеги уносят с собой частички наших душ. При этом горько сознавать, насколько страшна вечность безвозвратных потерь. В то же время успокаиваем себя тем, воображаем, будто Николая Ивановича просто нет на работе.

Коллеги

ЛИТЕРАТУРА

1. Сурис Р.А., Френкель В.Я. Исследования Я.И. Френкеля по теории электропроводности металлов // УФН. 1994. Т. 164(4). С. 379–396.
2. Буш Г. Электронная проводимость неметаллов // УФН. 1952. Т. 47(2). С. 258–317.
3. Гуржи Р.Н., Копелиович А.И. Низкотемпературная электропроводность чистых металлов // УФН. 1981. Т. 133(1). С. 33–74.
4. Гудден Б. Электропроводность электронных полупроводников // УФН. 1935. Т. 15(6). С. 703–738.
5. Полинг Л. Природа химической связи. М.; Л., 1947. 440 с.
6. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1 и 2. М.: Мир, 1982.
7. Фрэнк Дж. Блатт. Теория подвижности электронов в твердых телах. М.;Л.: Физматгиз, 1963. 224 с.
8. Физика твердого тела. Спецпрактикум / Под ред. Б.А. Струкова. Изд-во Московского Университета. 1983. 294 с.
9. Полуметаллы и узкозонные полупроводники: Сборник статей. Кишинев: Штиинца, 1979. С. 219.
10. Ботошан Н.И., Болога М.К., Берзой С.Е., Цырдя И.Д. Возникновение электрогидродинамического удара на границах неоднородностей в гетерогенных средах при прохождении тока // Электронная обработка материалов. 2002. № 1(213). С. 52–56.
11. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1965. 509 с.
12. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1983. 232 с.
13. Таблицы физических величин. Справочник / Под ред. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат. 1976. 1006 с.

Поступила 08.06.06

Summary

Coefficient of electric conductivity of some substances is studied; peculiarities of general character are outlined in the process of description. For generalizing of kinetic characteristics in solids the factors of reciprocity, determining the level of interband exchange and permitting to present kinetic characteristics of metals, semimetals, and semiconductors from one point of view, are introduced. Methodology of description, taking into account interband exchange and the presence of common electrons in the far-order of their interaction, is developed. In particular, analytical expressions for generalized electric conductivity coefficients, Hall coefficient and thermoelectric force, which permit to describe these characteristics in metals, semimetals, and semiconductors using unique formulas, are obtained. The peculiarities in the description of the coefficient of electric conductivity for unarranged structures and conductors of non-electronic type are outlined. Common approaches in the description of various liquids by means of defining of characteristic of effective charge by analogy with the description of free quasi-particles in solids by the method of effective mass are outlined. Effective charge of an arbitrary current carrier in liquids is determined by means of transference number, expressed through the ion radii and masses of charge carriers, and can be redefined up to change of charge sign.