

Ein verallgemeinertes Variationsverfahren zur Behandlung der Transportvorgänge in Metallen und Halbleitern

Von DIETER DORN

Aus dem Institut für Theoretische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig
(Z. Naturforschg. 12 a, 739—749 [1957]; eingegangen am 26. Juni 1957)

Ausgehend von den BOLTZMANN-Gleichungen für das Elektronen- und Phononengas wird gezeigt, daß die Entropievermehrung je sec und cm^3 durch Wechselwirkungsprozesse bei den Transportvorgängen unter gewissen Nebenbedingungen extremal wird. Dieses Prinzip der extremalen Entropievermehrung kann dazu benutzt werden, um Näherungswerte für die elektrischen und thermischen Transportgrößen zu berechnen. Außerdem ergeben sich ganz allgemein die KELVIN-Beziehungen der Thermoelektrizität. Die Gleichungen werden auf den Fall des isotropen Halbleitermodells mit Einbandleitung spezialisiert. Hierbei zeigt sich bei der Ermittlung der Wechselwirkungsintegrale unter Berücksichtigung des Energie- und Impulssatzes, daß die DEBYESche Temperatur bei allen Transportgrößen des Elektronengases nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die Thermokraft werden in einem vereinfachten Beispiel in den beiden ersten Näherungen nach dem Variationsverfahren berechnet.

Die Bestimmung der elektrischen und thermischen Transportgrößen ist eines der Hauptprobleme der Metall- und Halbleiterttheorie. Für die Verteilungsfunktionen der Elektronen und Phononen können zwei miteinander gekoppelte BOLTZMANN-Gleichungen aufgestellt werden, deren Lösung bisher nur in den einfachsten Grenzfällen möglich war. Versuche dieser Art für Halbleiter, die u. a. von TER HAAR und NEAVES¹ unternommen wurden, mußten aus mathematischen Gründen auf Näherungen beschränkt bleiben, deren Gültigkeitsgrenzen teilweise nur schwer festzulegen sind. Die benutzten Vereinfachungen beruhen im wesentlichen auf der Annahme, daß die Abweichungen der Gitterwellen und Elektronen vom thermischen Gleichgewicht voneinander unabhängig sind. Auf diese Weise werden natürlich Überlagerungseffekte von Elektronen- und Phononentransport nicht erfaßt, was in der Additivität der Elektronen- und Gitterwärmeleitfähigkeit zum Ausdruck kommt.

Zur Lösung der BOLTZMANN-Gleichung für die Verteilungsfunktion der Elektronen wurde von KOHLER² unter der Annahme, daß sich die Phononen im thermischen Gleichgewicht befinden, ein Variationsverfahren entwickelt, das eine Berechnung der Transportgrößen in einfacher Weise gestattet. Die zu variierende Funktion ist hierbei bis auf einen positiven Faktor gleich der Entropievermehrung durch Stöße pro sec und cm^3 . Das Variationsprinzip ist durch einige Nebenbedingungen festgelegt und läßt sich nach dem RITZschen Verfahren behandeln. Es zeigt

sich, daß aufeinanderfolgende Näherungen stets im selben Sinne gegen einen Grenzwert streben, der die exakte Lösung der BOLTZMANN-Gleichung darstellt. Je nach Wahl der Nebenbedingungen kann dieser Grenzwert ein Maximal- oder Minimalwert für die gesuchte Funktion sein. Der Übergang zu höheren Näherungen bringt keinerlei mathematische Schwierigkeiten mit sich, sondern erhöht lediglich den algebraischen Aufwand.

Es liegt nun der Wunsch nach einem allgemeinen Variationsprinzip nahe, das in analoger Weise wie oben eine Bestimmung der Transportgrößen bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Abweichungen der Elektronen und Phononen vom thermischen Gleichgewicht ermöglicht. In der Tat erlauben die Symmetrieeigenschaften der Stoßoperatoren (vgl. SONDHEIMER³) die Angabe einer verallgemeinerten Extremalfunktion (§ 1), die ebenfalls proportional zur Entropievermehrung durch Stöße ist (s. auch ZIMAN⁴).

Die Nebenbedingungen ergeben sich zwangsläufig wie im einfacheren Fall, wenn sich die Gitterwellen im thermischen Gleichgewicht befinden. Sie werden in der nachstehenden Rechnung so gewählt, daß sich ein Maximalprinzip ergibt entsprechend dem ENSKOGschen Maximalprinzip (s. KOHLER²). Die Aufstellung des Extremalprinzips erfordert keinerlei Beschränkung hinsichtlich der Art der Streumechanismen, wodurch eine spätere Berechnung der Transportgrößen wesentlich vereinfacht wird.

¹ D. TER HAAR u. A. NEAVES, Adv. Phys. 5, 241 [1956].

² M. KOHLER, Z. Phys. 124, 772 [1948]; 125, 679 [1949].

³ E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A 234, 391 [1956].

⁴ J. M. ZIMAN, Canad. J. Phys. 34, 1256 [1956].



Die physikalische Interpretation der Extremalfunktion als eine Größe proportional zur Entropievermehrung durch Stöße (s. Anhang) erlaubt die Zerlegung derselben in eine Summe von Produkten konjugierter Ströme und Kräfte (§ 3, s. a. DE GROOT, DOMENICALI⁵). Wählen wir als konjugierte Ströme die Teilchen- und die Wärmestromdichte, so ergeben sich auf Grund der ONSAGERSchen Beziehungen zwangsläufig die KELVIN-Beziehungen der Thermoelektrizität (SONDHEIMER³). Die Darstellung der Ströme als lineare Funktionen der zu ihnen konjugierten Kräfte liefert Koeffizienten, die in einfacher Weise mit den gesuchten Transportgrößen zusammenhängen (s. KOHLER²).

Während das Extremalprinzip in seiner allgemeinen Fassung in gleicher Weise für Metalle und Halbleiter gilt, wird die praktische Durchführung des Verfahrens am Beispiel nichtpolarer Halbleiter mit Elektronen als Ladungsträgern gezeigt. Wir beschränken uns hierbei auf den klassischen Teil der FERMI-Statistik, d. h. auf nichtentartete Halbleiter.

Die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen werden nach der BLOCHSchen Theorie (s. SOMMERFELD und BETHE⁶) unter Benutzung der üblichen vereinfachenden Annahmen erfaßt. Hierbei muß im Gegensatz zur Metalltheorie den Energieänderungen der Elektronen beim Stoß Rechnung getragen werden, was u. a. einen Einfluß auf die Grenzen der Wechselwirkungsintegrale hat. Gleichzeitig sieht man, daß in der Halbleitertheorie die DEBYE'sche Temperatur bei allen Transportgrößen des Elektronengases nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Dadurch entfällt die bei Metallen übliche Einteilung der Temperaturskala relativ zur DEBYE'schen Temperatur.

Zur Vereinfachung des Formalismus werde ein elektrisches Feld und ein Temperaturgradient in x_1 -Richtung angenommen. Die beiden BOLTZMANN-Gleichungen können dann in zwei simultane Integralgleichungspaare aufgespalten werden (§ 4), für die sich das Variationsverfahren gemeinsam formulieren läßt.

Die Auswertung des Variationsprinzips erfolgt nach dem RITZschen Verfahren, wozu die Störung der Verteilungsfunktionen durch geeignete Potenzreihen ersetzt wird. Die Bestimmung der Koeffizienten dieser Potenzreihen aus der Extremalforderung für die Entropievermehrung durch Stöße wird damit

ein Problem der gewöhnlichen Differentialrechnung. Die Art des Extremalwertes wird wieder durch die Nebenbedingungen festgelegt.

Die abschließenden Rechnungen sollen die praktische Durchführung des Variationsverfahrens an einem einfachen Beispiel illustrieren. Daher wird außer der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung nur noch diejenige zwischen den Phononen berücksichtigt, die zur Herstellung eines Gleichgewichtes der Phononen notwendig ist. Nach Art des Variationsverfahrens ist die Berücksichtigung zusätzlicher Streumechanismen leicht durchzuführen, da die Einflüsse additiv gehen. Es werden die elektrische und die thermische Leitfähigkeit sowie die Thermokraft in erster und zweiter Näherung berechnet, wobei sich zeigt, daß die simultane Behandlung der Abweichungen der Elektronen und Phononen vom thermischen Gleichgewicht keine zusätzlichen mathematischen Schwierigkeiten mit sich bringt.

1. Formulierung des verallgemeinerten Variationsprinzips

Die Aufstellung des verallgemeinerten Variationsprinzips geschieht am einfachsten im Anschluß an die von SONDHEIMER³ zum Beweis der KELVIN-Beziehungen gewählte Darstellung.

Der Zustand der Elektronen vom Wellenvektor \mathbf{f} sei durch eine Verteilungsfunktion $f(\mathbf{f})$ charakterisiert, derart, daß $(1/8\pi^3) f(\mathbf{f}) d\mathbf{f}$ die Anzahl von Elektronen im Intervall \mathbf{f} bis $\mathbf{f} + d\mathbf{f}$ ist. Im thermischen Gleichgewicht geht $f(\mathbf{f})$ in die FERMI-Funktion über. Analog ist die Verteilungsfunktion $N(\mathbf{q})$ der Phononen vom Wellenvektor \mathbf{q} definiert, die im thermischen Gleichgewicht der PLANCK-Funktion gehorchen.

Beide Verteilungsfunktionen $f(\mathbf{f})$ und $N(\mathbf{q})$ können aus zwei BOLTZMANN-Gleichungen bestimmt werden, wobei wir der Einfachheit halber annehmen wollen, daß lediglich ein elektrisches Feld F und ein Temperaturgradient $\partial T/\partial x_1$ in x_1 -Richtung vorhanden sei. Dann ist

$$-v_1 \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(e F + T \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\zeta}{T} + \frac{E}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} \right) = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}}, \quad (1)$$

$$u_1 \frac{\partial N_0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_1} = \left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}}, \quad (2)$$

mit $-e$ als Ladung eines Elektrons.

⁵ S. R. DE GROOT, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1952. — C. A. DOMENICALI, *Rev. Mod. Phys.*, **26**, 237 [1954].

⁶ A. SOMMERFELD u. H. BETHE, *Handbuch der Physik* (GEIGER u. SCHEEL), Bd. **24/II**, Berlin 1933.

Für die Verteilungsfunktionen $f(\mathbf{f})$ und $N(q)$ machen wir die Ansätze

$$f(\mathbf{f}) = f_0(\varepsilon) - \frac{\Phi(\mathbf{f})}{kT} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}, \quad (3)$$

$$N(q) = N_0(x) - \frac{\Psi(q)}{kT} \frac{\partial N_0}{\partial x}. \quad (4)$$

Mit den Abkürzungen $\varepsilon = E/kT$ und $x = h\nu/kT$.

Die Abweichungen der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht betrachten wir als so klein, daß wir uns auf lineare Glieder in Φ und Ψ beschränken können. Die zeitlichen Änderungen der Verteilungsfunktionen f und N durch Stöße lassen sich dann in die Summe von je zwei linearen Operatoren zerlegen, die dann nur von Φ bzw. Ψ abhängen:

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} = -L_1(\Phi) - L_2(\Psi), \quad (5)$$

$$\left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} = -L_3(\Phi) - L_4(\Psi). \quad (6)$$

SONDHEIMER konnte unter Beschränkung auf die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen eine Reihe von Symmetriebeziehungen beweisen, mit deren Hilfe die Aufstellung einer allgemeineren Extremalfunktion ermöglicht wird [s. SONDHEIMER³, Gln. (21) bis (23)]. Berücksichtigen wir außerdem noch Wechselwirkungsmechanismen, die auf Elektronen oder Phononen allein wirken, so werden hierdurch lediglich die Operatoren L_1 und L_4 um positive Zusatzterme vermehrt, durch welche die erwähnten Symmetriebeziehungen ungeändert bleiben.

Im Hinblick auf den späteren spezialisierten Ansatz wollen wir $\Psi(q)$ als eine ungerade Funktion annehmen. Damit läßt sich zeigen, daß folgender Ausdruck symmetrisch ist hinsichtlich einer Vertauschung der Indizes 1 und 2 der Vergleichsfunktionen Φ_1, Φ_2, Ψ_1 und Ψ_2 :

$$\int \Phi_1 \{L_1(\Phi_2) + L_2(\Psi_2)\} d\mathbf{f} + \int \Psi_1 \{L_3(\Phi_2) + L_4(\Psi_2)\} dq.$$

Setzen wir hierin $\Phi_1 = \Phi_2$ und $\Psi_1 = \Psi_2$, so ergibt sich, ohne daß Φ_1 und Ψ_1 Lösungen der BOLTZMANN-Gleichungen (1) und (2) zu sein brauchen, folgender positiv-definite Ausdruck

$$\begin{aligned} \{\Phi_1, \Psi_1\} &= \frac{1}{8\pi^3} \int \Phi_1 \{L_1(\Phi_1) + L_2(\Psi_1)\} d\mathbf{f} \\ &+ \frac{1}{8\pi^3} \int \Psi_1 \{L_3(\Phi_1) + L_4(\Psi_1)\} dq \geq 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Wir wollen nun die linken Seiten der beiden BOLTZMANN-Gleichungen (1) und (2) mit $-P(\mathbf{f})$ und $-Q(q)$ abkürzen. Diese lauten dann

$$L_1(\Phi) + L_2(\Psi) = P(\mathbf{f}), \quad (8)$$

$$L_3(\Phi) + L_4(\Psi) = Q(q). \quad (9)$$

Ersetzen wir nun in Gl. (7) die Funktion Φ_1 durch $\Phi - \Phi_1$ und Ψ_1 durch $\Psi - \Psi_1$, so ergibt sich unter Beachtung von (8) und (9)

$$\{\Phi, \Psi\} \geq \{\Phi_1, \Psi_1\}, \quad (10)$$

wobei also Φ und Ψ Lösungen der BOLTZMANN-Gleichungen (8) und (9) sind. Damit läßt sich folgendes *Verallgemeinertes Variationsprinzip* formulieren: Φ und Ψ seien Lösungen der beiden simultanen Integralgleichungen (8) und (9). Φ_1 und Ψ_1 beliebige Funktionen, die den Nebenbedingungen

$$\int \Phi_1(\mathbf{f}) \{L_1(\Phi_1) + L_2(\Psi_1)\} d\mathbf{f} = \int \Phi_1(\mathbf{f}) P(\mathbf{f}) d\mathbf{f}, \quad (11)$$

$$\int \Psi_1(q) \{L_3(\Phi_1) + L_4(\Psi_1)\} dq = \int \Psi_1(q) Q(q) dq \quad (12)$$

unterliegen. Dann sind von allen Vergleichsfunktionen Φ_1 und Ψ_1 , die diesen Nebenbedingungen gehorchen, Φ und Ψ diejenigen, die die Funktion $\{\Phi_1, \Psi_1\}$ zum Maximum machen.

Unabhängig von der eingangs gemachten Annahme kann das Variationsprinzip auch für beliebige Richtungen des elektrischen Feldes und des Temperaturgradienten definiert werden.

2. Die elektrischen und thermischen Transportgrößen und die Onsagerschen Beziehungen

Zur Vereinfachung der Darstellung des Variationsverfahrens wollen wir auch weiterhin nur ein elektrisches Feld und einen Temperaturgradienten in x_1 -Richtung annehmen. Die Abweichungen der Verteilungsfunktionen vom thermischen Gleichgewicht können dann in üblicher Weise angesetzt werden:

$$\Phi(\mathbf{f}) = k_1 c(\varepsilon) \quad \text{und} \quad \Psi(q) = q_1 b(x). \quad (13)$$

Für die Stoßoperatoren schreiben wir dann

$$\left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} = -k_1 \mathcal{L}_1(c) - k_1 \mathcal{L}_2(b), \quad (14)$$

$$\left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} = -q_1 \mathcal{L}_3(c) - q_1 \mathcal{L}_4(b). \quad (15)$$

Die Operatoren \mathcal{L}_1 bis \mathcal{L}_4 sind analog zu den Operatoren L_1 bis L_4 definiert. In allen wird die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Phononen berücksichtigt, während \mathcal{L}_1 und \mathcal{L}_4 zusätzlich diejenigen Stoßprozesse erfassen, die auf Elektronen bzw. Phononen allein wirken.

Die Form der BOLTZMANN-Gleichung legt folgende Zerlegung der Funktionen $c(\varepsilon)$ und $b(x)$ nahe:

$$c(\varepsilon) = \frac{\hbar}{m} \left(e F + T \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\zeta}{T} \right) c^{(3/2)}(\varepsilon) + \frac{\hbar}{m} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} c^{(5/2)}(\varepsilon), \quad (16)$$

$$b(x) = \frac{\hbar}{m} \left(e F + T \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\zeta}{T} \right) b^{(3/2)}(x) + \frac{\hbar}{m} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1} b^{(5/2)}(x). \quad (17)$$

Damit erhalten wir zwei simultane Integralgleichungspaare, für die wir abkürzend schreiben können

$$\mathcal{L}_1(c^{(n)}) + \mathcal{L}_2(b^{(n)}) = P^{(n)}(\varepsilon), \quad (18)$$

$$\mathcal{L}_3(c^{(n)}) + \mathcal{L}_4(b^{(n)}) = Q^{(n)}(x) \quad (19)$$

mit den Abkürzungen

$$P^{(3/2)}(\varepsilon) = \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad Q^{(3/2)}(x) = 0, \quad (20)$$

$$P^{(5/2)}(\varepsilon) = E \frac{\partial f_0}{\partial E}, \quad Q^{(5/2)}(x) = \frac{u_0^2 m}{k T} \frac{\partial N_0}{\partial x}. \quad (21)$$

Das Verschwinden der Funktion $Q^{(n)}(x)$ für $n = 3/2$ bringt zum Ausdruck, daß der elektrische Strom ausschließlich von den Elektronen bzw. den Ladungsträgern getragen wird, während die Phononen lediglich als Stoßpartner der Elektronen den elektrischen Strom beeinflussen.

Wir wollen nun die Teilchenstromdichte J_e und die Wärmestromdichte J_q betrachten. Unter Berücksichtigung des Spins ist

$$J_e = \frac{1}{8\pi^3} \int v_1 f(\mathbf{f}) d\mathbf{f} \quad (22)$$

und

$$J_q = \frac{1}{8\pi^3} \int v_1 E f(\mathbf{f}) d\mathbf{f} + \frac{1}{8\pi^3} \int u_1 h v_q N(q) dq. \quad (23)$$

Mit Annahme einer isotropen Schallgeschwindigkeit u_0 setzen wir $u_1 = u_0 q_1/q$ und $h v_q = \hbar u_0 q$. Für die Verteilungsfunktionen $f(\mathbf{f})$ und $N(q)$ benutzen wir die üblichen Ansätze und führen gleichzeitig die Zerlegungen (16) und (17) durch. Wir erhalten dann

$$J_e = -S_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}} \left(e F + T \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\zeta}{T} \right) - S_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1}, \quad (24)$$

$$J_q = -S_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}} \left(e F + T \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\zeta}{T} \right) - S_{\frac{5}{2}, \frac{5}{2}} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1}. \quad (25)$$

Die Integrale $S_{m,n}$ lassen sich gemeinsam definieren durch

$$S_{m,n} = \frac{1}{8\pi^3} \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \int k_1^2 c^{(m)}(\varepsilon) P^{(n)}(\varepsilon) d\mathbf{f} + \frac{1}{8\pi^3} \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \int q_1^2 b^{(m)}(x) Q^{(n)}(x) dq. \quad (26)$$

Wie SONDHEIMER³ in allgemeinerem Rahmen zeigen konnte, ist $S_{m,n} = S_{n,m}$, was sich sogleich als Spezialfall der ONSAGERSchen Beziehungen ergeben wird.

Die Extremalfunktion $\{\Phi, \Psi\}$ mit Φ und Ψ als Lösungen der Integrale (8) und (9) ist gleich der mit der Temperatur T multiplizierten Entropievermehrung durch Stöße pro sec und cm^3 . Der sehr einfache Beweis wird im Anhang durchgeführt. Wir können diesen Ausdruck daher nach der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse zerlegen in eine Summe von Produkten konjugierter Ströme und Kräfte. Wählen wir als Ströme den Teilchenstrom J_e und den Wärmestrom J_q , so erhalten wir durch Zerlegung der Funktion $\{\Phi, \Psi\}$ als dazu konjugierte Kräfte

$$X_e = - \left(e F + T \frac{\partial}{\partial x_1} \frac{\zeta}{T} \right) \quad \text{und} \quad X_q = - \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_1}. \quad (27)$$

Die Ströme lassen sich als lineare Funktionen der Kräfte schreiben:

$$\begin{aligned} J_e &= L_{ee} X_e + L_{eq} X_q, \\ J_q &= L_{qe} X_e + L_{qq} X_q, \end{aligned} \quad (28)$$

womit wir durch Vergleich mit den analogen Gln. (24) und (25)

$$\begin{aligned} L_{ee} &= S_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}, & L_{eq} &= S_{\frac{5}{2}, \frac{3}{2}}, \\ L_{qe} &= S_{\frac{3}{2}, \frac{5}{2}}, & L_{qq} &= S_{\frac{5}{2}, \frac{5}{2}} \end{aligned} \quad (29)$$

erhalten. Hierbei ist nach den ONSAGERSchen Beziehungen $L_{eq} = L_{qe}$ oder $S_{m,n} = S_{n,m}$ in Übereinstimmung mit SONDHEIMER.

Die Gln. (24) und (25) können nach der elektrischen Feldstärke F und der Wärmestromdichte J_q aufgelöst werden:

$$F = \varrho J + \varepsilon \frac{\partial T}{\partial x_1} - \frac{1}{e} \frac{\partial \zeta}{\partial x_1}, \quad (30)$$

$$J_q = \Pi J - \kappa \frac{\partial T}{\partial x_1} - \frac{1}{e} J.$$

Hierin ist $J = -e J_e$ die elektrische Stromdichte und $\sigma = \varrho^{-1} = S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}$ die elektrische Leitfähigkeit. Außerdem ist unter Beachtung der ONSAGERSchen Beziehungen

$$T \varepsilon = \Pi = \frac{\zeta}{e} - \frac{S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}}{e S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}}, \quad (31)$$

$$T \kappa = S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}} - \frac{(S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}})^2}{S_{\frac{1}{2}, \frac{1}{2}}}, \quad (32)$$

wo ε die absolute Thermokraft, Π der PELTIER-Koeffizient, κ die Gesamtwärmeleitfähigkeit und ζ die FERMISCHE Grenzenenergie ist. Gl. (31) enthält gleichzeitig die KELVIN-Beziehung, die sich somit als Folge der ONSAGERSchen Beziehungen ergibt.

Diese wie auch die Gln. (30) und (32) sind Spezialfälle von allgemeineren Tensorbeziehungen, die sich bei Anwesenheit eines Magnetfeldes und beliebiger Richtung des elektrischen Feldes und des Temperaturgradienten aufstellen lassen (s. KOHLER⁷).

3. Die Stoßoperatoren nach der Blochschen Theorie unter Berücksichtigung des Energiesatzes

Im folgenden soll die Durchführung des Variationsverfahrens am Beispiel eines nichtpolaren Halbleiters mit Einbandleitung besprochen werden. Die Wechselwirkungen der Elektronen mit den thermischen Gitterschwingungen beschreiben wir nach der BLOCHSchen Theorie, wobei wir uns der von SOMMERFELD und BETHE⁶ gegebenen Darstellung anschließen.

Bei der Übertragung der BLOCHSchen Theorie auf Halbleiter sind eine Reihe von Änderungen erforderlich, deren wesentlichste wohl der Übergang zur klassischen BOLTZMANN-Verteilung ist. Hierdurch bedingt, spielt die DEBYESche Temperatur bei allen Transportgrößen, die durch das Verhalten der Elektronen beeinflusst werden, praktisch keine Rolle mehr. Die Grenzen für eine Integration über den q -Raum werden nunmehr aus dem Energiesatz bestimmt, wobei wir auch die Energieänderungen der Elektronen beim Stoß mit den Phononen berücksichtigen. Im übrigen übernehmen wir die in der BLOCHSchen Theorie üblichen Vereinfachungen⁸, die hier nicht noch einmal gesondert aufgeführt werden sollen.

Die zeitlichen Änderungen der Verteilungsfunktion der Elektronen infolge ihrer Wechselwirkung mit den Phononen waren für den Fall, daß sich die Phononen im thermischen Gleichgewicht befinden, bereits in einer früheren Arbeit⁹ (fortan mit I zitiert) angegeben worden.

Bei Berücksichtigung der Abweichungen der Phononen vom thermischen Gleichgewicht erscheinen in den eckigen Klammern der Gl. (I, 2) folgende Zusatzterme

$$\left(\frac{q^2}{2K^2} \mp \frac{\hbar u_0 q}{2\lambda K^2} \right) b(x),$$

wobei natürlich die Integrationsgrenzen ungeändert bleiben. Anschließend gehen wir wieder zu

$$x = \hbar u_0 q / kT$$

als neuen Integrationsvariablen über und benutzen dabei die Abkürzungen

$$\delta^2 = \varepsilon_0 = \frac{u_0^2 m}{2kT} = \frac{\Theta}{T}. \quad (33)$$

Die Bezugstemperatur Θ ist bei den meisten Halbleitern von der Größenordnung 1 °K, so daß außer für extrem tiefe Temperaturen stets $\delta \ll 1$ ist.

Lassen wir auch negative x -Werte zu, so ergibt die Zerlegung (14) folgende Operatoren

$$\mathcal{L}_1(c) = \frac{d}{256 \delta^4 (kT)^{5/2}} \frac{e^{-\varepsilon}}{\varepsilon^{3/2}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^2 dx}{|e^x - 1|} [(x^2 - 4\delta^2 x - 8\delta^2 \varepsilon) c(\varepsilon + x) + 8\delta^2 \varepsilon c(\varepsilon)], \quad (34)$$

$$\mathcal{L}_2(b) = \frac{d}{256 \delta^4 (kT)^{5/2}} \frac{e^{-\varepsilon}}{\varepsilon^{3/2}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{|e^x - 1|} b(|x|) (4\delta^2 - x) \quad (35)$$

⁷ M. KOHLER, Ann. Phys., Lpz. (5) **40**, 601 [1941].

⁸ Siehe Anm. ⁶, S. 518.

⁹ D. DORN, Z. Naturforschg. **12a**, 18 [1957].

mit den Abkürzungen

$$d = 8 n (kT)^{3/2} / 3 \pi^{1/2} \alpha \quad \text{und} \quad \alpha = 3 M \hbar u_0^2 / 2 \pi \Omega_0 C^2. \quad (36)$$

n ist die Dichte der Elektronen im Leitfähigkeitsband. Die Integrationsgrenzen sind wieder

$$x_{\max} = 4 \delta \sqrt{\varepsilon} (1 + \delta/\sqrt{\varepsilon}) \quad \text{und} \quad x_{\min} = -4 \delta \sqrt{\varepsilon} (1 - \delta/\sqrt{\varepsilon}). \quad (37)$$

Genau genommen darf in den obigen Ausdrücken für die Stoßoperatoren die Energie nur so groß werden, daß nach dem DEBYESchen Modell $x_{\max} \approx 4 \delta \sqrt{\varepsilon} \leq \Theta_D/T$ bleibt. Durch Auflösen nach ε sieht man jedoch, daß diese Grenze erst für sehr große ε -Werte überschritten wird, was wiederum wegen des exponentiellen Abfalls der BOLTZMANN-Verteilung keine Rolle spielt. Wir lassen also in üblicher Weise ε von 0 bis ∞ laufen.

Für die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion der Phononen infolge ihrer unelastischen Wechselwirkungen mit den Elektronen liefert die BLOCHSche Theorie (s. Anm. ⁶, § 42)

$$\left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Elektron}} = - \frac{\Omega_0 C^2 q_1}{18 \pi M \lambda^2 u_0} \frac{e^{\varepsilon/kT}}{e^x - 1} \int_{\varepsilon_{\min}}^{\varepsilon_{\max}} e^{-\varepsilon} d\varepsilon \left[\left(1 + \frac{\hbar u_0}{\lambda q} \right) \frac{1}{2} c(\varepsilon + x) + \left(1 - \frac{\hbar u_0}{\lambda q} \right) \frac{1}{2} c(\varepsilon) - b(x) \right]. \quad (38)$$

Die Integrationsgrenzen werden wieder aus dem Energiesatz bestimmt. Wir müssen über dasselbe Grundgebiet der „ x, ε -Ebene“ wie beim 1. Integral der Gl. (I, 2) integrieren und erhalten demzufolge

$$\varepsilon_{\max} = \infty \quad \text{und} \quad \varepsilon_{\min} = (x - 4 \delta^2)^2 / 16 \delta^2. \quad (39)$$

Nach der DEBYESchen Theorie darf x nur wieder von 0 bis Θ_D/T anwachsen. Diese Einschränkung können wir jedoch fallen lassen und über x von 0 bis ∞ integrieren, sofern wie in Gl. (38) die BOLTZMANN-Funktion auftritt, also Elektronen als Stoßpartner beteiligt sind. In diesem Fall erscheint ε_{\min} im Exponenten der e -Funktion, wodurch für einen besonders schnellen Abfall des Integranden bei wachsendem x gesorgt wird, da außerdem bei nicht zu tiefen Temperaturen $\delta \ll 1$ ist. Wir sehen also auch hier wieder die nur untergeordnete Bedeutung der DEBYESchen Temperatur Θ_D bei der Berechnung der Transportgrößen von Halbleitern, sofern sie nicht wie die reine Gitterwärmeleitfähigkeit vom Leitungstyp des Kristalls in 1. Näherung unabhängig sind.

Zur Herstellung einer stationären Verteilung der Phononen werden wir fortan neben der Elektronen-Phononen-Wechselwirkung auch die Streuung von Phononen untereinander berücksichtigen. Wir beschreiben sie summarisch durch Angabe einer mittleren freien Weglänge l_p der Phononen und setzen üblicherweise

$$\left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Phonon}} = - \frac{u_0}{l_p} [N(q) - N_0(q)] = \frac{u_0}{l_p} b(x) \frac{q_1}{k T} \frac{\partial N_0}{\partial x}. \quad (40)$$

Eine Erweiterung der Rechnung auf andere Wechselwirkungsmechanismen, die auf die Phononen allein wirken, ist im Rahmen des Variationsverfahrens mit geringem Aufwand möglich, da bei der Wahl der Entropievermehrung durch Stöße als Extremalfunktion derartige Einflüsse additiv gehen. Wir wollen jedoch die Darstellung des Variationsverfahrens nicht unnötig beschweren und daher hiervon absehen.

Führen wir nun die Zerlegung (15) durch, so erhalten wir für die beiden anderen Stoßoperatoren

$$\mathcal{L}_3(c) = - \frac{\delta d}{8 (k T)^{5/2}} \frac{1}{x (e^x - 1)} \int_{\varepsilon_{\min}}^{\infty} e^{-\varepsilon} d\varepsilon [(x + 4 \delta^2) c(\varepsilon + x) + (x - 4 \delta^2) c(\varepsilon)], \quad (41)$$

$$\mathcal{L}_4(b) = \frac{\delta d}{4 (k T)^{5/2}} \frac{b(x)}{e^x - 1} \exp \left\{ - \frac{(x - 4 \delta^2)^2}{16 \delta^2} \right\} - \frac{u_0}{l_p k T} \frac{b(x)}{(e^x - 1) (1 - e^{-x})}. \quad (42)$$

4. Lösung des Variationsproblems durch Anwendung des Ritzschen Verfahrens

Zur Lösung des Variationsproblems muß die Extremalfunktion $\{\Phi, \Psi\}$ in Integrale über ε und x umgeformt werden. Im Hinblick auf die obigen Überlegungen über die Integrationsgrenzen lassen wir x zunächst nur von 0 bis Θ_D/T laufen und entscheiden erst von Fall zu Fall über eine Erweiterung des Wertebereichs bis ∞ .

Für die folgende Rechnung zweckmäßiger ist die Definition einer neuen Extremalfunktion $\{c, b\}$, die analog zur Funktion (c, c) der WILSONSchen Darstellung¹⁰ gebildet wird. Sie unterscheidet sich von der bisherigen Extremalfunktion $\{\Phi, \Psi\}$ nur um einen konstanten Faktor. Wir zerlegen sie gleichzeitig nach Gln. (16) und (17) und erhalten damit als *Verallgemeinertes Variationsprinzip* folgende Aussage: Die Lösungen $c^{(n)}(\varepsilon)$ und $b^{(n)}(x)$ der beiden simultanen Integralgleichungen (18) und (19) sind so beschaffen, daß sie die Funktion

$$\begin{aligned} \{c^{(n)}, b^{(n)}\} = (kT)^{5/2} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} c^{(n)}(\varepsilon) \{ \mathcal{L}_1(c^{(n)}) + \mathcal{L}_2(b^{(n)}) \} d\varepsilon \\ + \frac{(kT)^{5/2}}{32 \delta^5} \int_0^{\Theta_D/T} x^4 b^{(n)}(x) \{ \mathcal{L}_3(c^{(n)}) + \mathcal{L}_4(b^{(n)}) \} dx \end{aligned} \quad (43)$$

zum Maximum machen unter den Nebenbedingungen

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} c^{(n)} \{ \mathcal{L}_1(c^{(n)}) + \mathcal{L}_2(b^{(n)}) \} d\varepsilon = \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} c^{(n)} P^{(n)} d\varepsilon, \\ \int_0^{\Theta_D/T} x^4 b^{(n)} \{ \mathcal{L}_3(c^{(n)}) + \mathcal{L}_4(b^{(n)}) \} dx = \int_0^{\Theta_D/T} x^4 b^{(n)} Q^{(n)} dx, \end{aligned} \quad (44)$$

wobei die Integraloperatoren \mathcal{L}_1 bis \mathcal{L}_4 durch die Gln. (34), (35), (41) und (42) gegeben sind.

Mit Hilfe des RITZschen Verfahrens läßt sich das Variationsproblem in eine gewöhnliche Extremalaufgabe der Differentialrechnung verwandeln. Hierzu entwickeln wir die Störfunktionen $c^{(n)}(\varepsilon)$ und $b^{(n)}(x)$ nach steigenden Potenzen ihrer Argumente:

$$c^{(n)}(\varepsilon) = \sum_{r=0}^\infty c_r^{(n)} \varepsilon^r, \quad b^{(n)}(x) = \sum_{r=0}^\infty b_r^{(n)} x^r. \quad (45)$$

Für die Extremalfunktion ergibt sich damit

$$\{c^{(n)}, b^{(n)}\} = \sum_{r,s=0}^\infty (d_{rs} c_r^{(n)} c_s^{(n)} + 2 g_{rs} c_r^{(n)} b_s^{(n)} + h_{rs} b_r^{(n)} b_s^{(n)}) \quad (46)$$

mit den Koeffizienten

$$d_{rs} = (kT)^{5/2} \int_0^\infty \varepsilon^{r+3/2} \mathcal{L}_1(\varepsilon^s) d\varepsilon, \quad (47)$$

$$g_{rs} = (kT)^{5/2} \int_0^\infty \varepsilon^{r+3/2} \mathcal{L}_2(x^s) d\varepsilon = \frac{(kT)^{5/2}}{32 \delta^5} \int_0^{\Theta_D/T} x^{s+4} \mathcal{L}_3(\varepsilon^r) dx, \quad (48)$$

$$h_{rs} = \frac{(kT)^{5/2}}{32 \delta^5} \int_0^{\Theta_D/T} x^{r+4} \mathcal{L}_4(x^s) dx. \quad (49)$$

Es läßt sich leicht beweisen, daß die Matrizen (d_{rs}) und (h_{rs}) symmetrisch sind. Eine analoge Umformung der Nebenbedingungen ergibt

$$\begin{aligned} C_1 = \sum_{r,s=0}^\infty (d_{rs} c_r^{(n)} c_s^{(n)} + g_{rs} c_r^{(n)} b_s^{(n)}) - \sum_{r=0}^\infty \alpha_r^{(n)} c_r^{(n)} = 0, \\ C_2 = \sum_{r,s=0}^\infty (g_{rs} c_r^{(n)} b_s^{(n)} + h_{rs} b_r^{(n)} b_s^{(n)}) - \sum_{r=0}^\infty \beta_r^{(n)} b_r^{(n)} = 0, \end{aligned} \quad (50)$$

¹⁰ A. H. WILSON, The Theory of Metals, University Press, Cambridge 1953.

mit den neueingeführten Koeffizienten

$$\alpha_r^{(n)} = (kT)^{5/2} \int_0^\infty \varepsilon^{r+5/2} P^{(n)}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (51)$$

$$\beta_r^{(n)} = \frac{(kT)^{5/2}}{32 \delta^5} \int_0^{\Theta_D/T} x^{r+4} Q^{(n)}(x) dx. \quad (52)$$

Die zu variierende Funktion ist also

$$\{c^{(n)}, b^{(n)}\} + \lambda_1 C_1 + \lambda_2 C_2$$

mit λ_1 und λ_2 als LAGRANGESchen Multiplikatoren. Diese können nach der Variation mit Hilfe der Nebenbedingungen eliminiert werden, wodurch wir folgendes unendliches Gleichungssystem für die Unbekannten $c_s^{(n)}$ und $b_s^{(n)}$ erhalten:

$$\sum_{s=0}^\infty (d_{rs} c_s^{(n)} + g_{rs} b_s^{(n)}) - \alpha_r^{(n)} = 0, \quad (53)$$

$$\sum_{s=0}^\infty (g_{sr} c_s^{(n)} + h_{sr} b_s^{(n)}) - \beta_r^{(n)} = 0$$

mit $r = 0, 1, 2, \dots, \infty$.

Der Zusammenhang mit den thermoelektrischen Transportgrößen ergibt sich am einfachsten durch Betrachten der Koeffizienten $S_{m,n}$, die durch Gl. (26) definiert sind. Nach dem Übergang zu ε und x als neuen Integrationsvariablen führen wir die Entwicklung (45) durch und benutzen zur Auflösung des unendlichen Gleichungssystems (53) den LAPLACESchen Entwicklungssatz:

$$S_{m,n} = \frac{16 \pi (2m)^{1/2}}{3 h^3} \sum_{r=0}^\infty (\alpha_r^{(n)} c_r^{(m)} + \beta_r^{(n)} b_r^{(m)})$$

$$= - \frac{16 \pi (2m)^{1/2}}{3 h^3} \frac{A_{m,n}}{A}. \quad (54)$$

Hierin ist A die Determinante der Koeffizientenmatrix \mathfrak{A} des Gleichungssystems (53) und $A_{m,n}$ eine Determinante, die aus A durch Ränderung mit $\alpha_0^{(m)}, \beta_0^{(m)}, \alpha_1^{(m)}, \beta_1^{(m)} \dots$ und $\alpha_0^{(n)}, \beta_0^{(n)}, \alpha_1^{(n)}, \beta_1^{(n)} \dots$ entsteht, wenn man zuvor die Koeffizienten nach steigenden Indizes r und s ordnet.

Eine Auswertung dieser unendlichen Determinanten ist nicht möglich, so daß wir zu Näherungen mit Determinanten beschränkter Zeilenzahl übergehen müssen. Die Konvergenz dieser Näherungen mit steigender Zeilenzahl läßt sich allerdings nur im Falle der elektrischen Leitfähigkeit allgemein beweisen. Hierbei können wir auf die von KOHLER² in der Metalltheorie gemachte Entwicklung nach Unter-

determinanten hinweisen, wobei eine Berücksichtigung der Abweichungen der Gitterwellen vom thermischen Gleichgewicht nur eine Korrektur darstellt. Als l -te Näherung schreiben wir

$$S_{m,n}^{(l)} = - \frac{16 \pi (2m)^{1/2}}{3 h^3} \frac{A_{m,n}^{(l)}}{A^{(l)}}, \quad (55)$$

wo $S_{m,n} = \lim_{l \rightarrow \infty} S_{m,n}^{(l)}$.

Für $l=2$ ergibt sich aus $A^{(2)}$ durch Ränderung die 5-reihige Determinante

$$A_{m,n}^{(2)} = \begin{vmatrix} 0 & \alpha_0^{(n)} & \beta_0^{(n)} & \alpha_1^{(n)} & \beta_1^{(n)} \\ \alpha_0^{(m)} & d_{00} & g_{00} & d_{01} & g_{01} \\ \beta_0^{(m)} & g_{00} & h_{00} & g_{10} & h_{10} \\ \alpha_1^{(m)} & d_{01} & g_{10} & d_{11} & g_{11} \\ \beta_1^{(m)} & g_{01} & h_{10} & g_{11} & h_{11} \end{vmatrix}. \quad (56)$$

Die Auflösung dieser Determinanten geschieht unabhängig von der Wahl der Indizes m und n am besten durch Entwicklung nach den Elementen der ersten Zeile und Spalte. Unter Berücksichtigung der hierbei auftretenden Vorzeichen sind die entstehenden Determinanten die Elemente der zur Koeffizientenmatrix $\mathfrak{A}^{(l)}$ adjungierten Matrix $\mathfrak{A}_{ad}^{(l)}$, deren Elemente wir mit den entsprechenden großen Buchstaben bezeichnen. So ist z.B. $D_{rs}^{(l)}$ das algebraische Komplement zu d_{rs} . Wegen der Symmetrie der Koeffizientenmatrix $\mathfrak{A}^{(l)}$ ist auch $\mathfrak{A}_{ad}^{(l)}$ symmetrisch, hat also $\frac{1}{2}l(l+1)$ verschiedene Elemente. Fassen wir nun die Elemente der ersten Zeile und Spalte von $A_{m,n}^{(l)}$ zu Spaltenvektoren $a_m^{(l)}$ und $a_n^{(l)}$ in einem $(2l+1)$ -dimensionalen Hilfsraum zusammen, so erhalten wir folgendes Matrixprodukt

$$-A_{m,n}^{(l)} = \tilde{a}_m^{(l)} \mathfrak{A}_{ad}^{(l)} a_n^{(l)} \quad (57)$$

mit $\tilde{a}_m^{(l)}$ als der transponierten, einzeiligen Matrix zu $a_m^{(l)}$. Die Determinanten $A^{(l)}$ können durch Entwicklung nach einer Zeile oder Spalte ebenfalls durch Elemente der adjungierten Matrix dargestellt werden.

5. Beispiele für die Anwendung des Variationsverfahrens

Als konkrete Beispiele für die Anwendung des Variationsverfahrens auf die Verhältnisse bei nichtpolaren Halbleitern wollen wir die elektrische Leit-

fähigkeit, die Wärmeleitfähigkeit und die Thermokraft in den beiden ersten Näherungen berechnen. Wir wählen wieder das bereits in § 3 diskutierte Modell.

Die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Phononen erfassen wir nach der BLOCHSchen Theorie, wobei die Energieänderungen der Elektronen beim Stoß mit den Phononen berücksichtigt werden. Demgegenüber wird die Phonon – Phonon-Wechselwirkung durch Einführung einer freien Weglänge der Phononen beschrieben. Die Stoßoperatoren entnehmen wir den Gln. (34), (35), (41) und (42).

Zur Vereinfachung der Rechnung beschränken wir uns fortan auf hohe Temperaturen relativ zu der bereits definierten Bezugstemperatur Θ , so daß wir die Größe

$$\delta = \sqrt{\Theta/T} \ll 1 \quad (58)$$

als Entwicklungsparameter benutzen können. Hierbei werden wieder (vgl. Anm. ⁹) alle Glieder weggelassen, die von höherer als 2. Potenz in δ klein sind.

Bei der Berechnung der Koeffizienten d_{rs} und g_{rs} treten Integrale über die PLANCK-Funktion auf, die durch Anwendung der BERNOULLI-Entwicklung ¹¹ auf elementare Integrale zurückgeführt werden können. Die geforderte Konvergenzbedingung $|x| < 2\pi$ wird nur bei sehr hohen Energien ($\varepsilon \gtrsim \pi^2/4 \delta^2$) verletzt, was jedoch wegen des exponentiellen Abfalls der BOLTZMANN-Funktion keine Rolle spielt.

Auf die Integrationsgrenzen der Wechselwirkungsintegrale wurde bereits hingewiesen: In allen Ausdrücken, in denen die BOLTZMANN-Funktion enthalten ist, können wir x von 0 bis ∞ laufen lassen. Lediglich bei den Koeffizienten h_{rs} darf im 2. Term [s. Gl. (42)], der die Phonon – Phonon-Wechselwirkung erfaßt, nach der DEBYESchen Theorie x nur von 0 bis Θ_D/T anwachsen. Hierbei treten dann die DEBYESchen Integrale vom Typ

$$J_n(x) = \int_0^x \frac{x^n dx}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} \quad (59)$$

auf, die tabelliert ¹² vorliegen. Die Einzelheiten der etwas umfangreichen Rechnung sollen hier übersprungen werden, da sie keine prinzipiellen Schwierigkeiten enthalten. Die meisten Integrale außer

denen vom Typ (59) führen auf unvollständige Γ -Funktionen, die wegen (58) entwickelt, d. h. durch gewöhnliche Γ -Funktionen ersetzt werden können. Für die Berechnung der beiden ersten Näherungen ergeben sich damit folgende Koeffizienten:

$$\begin{aligned} d_{00} &= d \left(1 - \frac{7}{3} \delta^2\right), & d_{01} &= d_{10}, \\ d_{10} &= 3 d \left(1 - \frac{16}{9} \delta^2\right), & d_{11} &= 12 d \left(1 - \frac{25}{18} \delta^2\right), \\ g_{00} &= -d_{00}, & g_{01} &= -3 \sqrt{\pi} \delta d, \\ g_{10} &= -d_{10}, & g_{11} &= -\frac{21}{2} \sqrt{\pi} \delta d, \\ h_{00} &= -g_{00} + \frac{J_4}{a} d, & h_{01} &= h_{10}, \\ h_{10} &= -g_{01} + \frac{J_5}{a} d, & h_{11} &= -g_{02} + \frac{J_6}{a} d. \end{aligned} \quad (60)$$

Hierin ist die Größe d durch Gl. (36) gegeben. Ferner ist

$$a = 64 \delta^4 \frac{l_p}{l_e} \frac{n}{2} \left(\frac{h^2}{2 \pi m k T} \right)^{3/2} \quad (60 a)$$

und l_e die freie Weglänge der Elektronen

$$l_e = \frac{3 \alpha h^3}{16 \pi m^2 k T}. \quad (60 b)$$

Eine numerische Abschätzung der Größe a zeigt, daß $a \ll 1$ ist, außer für extrem hohe Elektronendichten n , auf die die klassische BOLTZMANN-Verteilung ohnehin nicht mehr anwendbar ist. Wir berücksichtigen daher in der weiteren Rechnung nur Glieder bis zur ersten Ordnung in a oder zweiten Ordnung in δ und vernachlässigen alle dazu kleinen Glieder.

Für die Koeffizienten $\alpha_r^{(n)}$ und $\beta_r^{(n)}$ ergibt sich

$$\begin{aligned} \alpha_0^{(3/2)} &= -\frac{3 \pi^2 n \hbar^3}{(2 m)^{3/2}}, & \alpha_1^{(3/2)} &= -\frac{15 \pi^2 n \hbar^3}{2 (2 m)^{3/2}}, \\ \alpha_0^{(5/2)} &= -\frac{15 \pi^2 n \hbar^3}{2 (2 m)^{3/2}} k T, & \alpha_1^{(5/2)} &= -\frac{105 \pi^2 n \hbar^3}{4 (2 m)^{3/2}} k T, \\ \beta_0^{(3/2)} &= 0, & \beta_1^{(3/2)} &= 0, \\ \beta_0^{(5/2)} &= -\frac{(k T)^{5/2}}{16 \delta^3} J_4, & \beta_1^{(5/2)} &= -\frac{(k T)^{5/2}}{16 \delta^3} J_5. \end{aligned} \quad (61)$$

In 1. Näherung werden die Determinanten $A^{(1)}$ und $A_{m,n}^{(1)}$ am besten direkt ausgerechnet. Für die elektrische Leitfähigkeit ergibt sich dann

¹¹ Siehe z. B. JAHNKE u. EMDE, Tafeln höherer Funktionen, Leipzig 1948.

¹² für $n=5, 7, 9, \dots$ siehe E. H. SONDHEIMER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **203**, 75 [1950] oder A. H. WILSON, The Theory of Metals, S. 337; für $n=2, 3, 4, 6$ siehe D. K. C. MACDONALD u. L. T. TOWLE, Canad. J. Phys. **34**, 418 [1956].

$$\sigma^{(1)} = \frac{16 \pi (2 m)^{1/2} e^2}{3 h^3} \frac{h_{00} (\alpha_0^{(3/2)})^2}{d_{00} h_{00} - g_{00}^2} \quad (62)$$

und nach Einsetzen der Koeffizienten

$$\sigma^{(1)} = \frac{9 \pi}{32} \frac{\alpha n e^2}{2 m} \left(\frac{h^2}{2 \pi m k T} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{7}{3} \frac{\Theta}{T} + \frac{a}{J_4} \right\}. \quad (63)$$

Das entsprechende Ergebnis der bisherigen Theorie ohne Variationsverfahren lautet unter Annahme elastischer Stöße zwischen Elektronen und Phononen

$$\sigma^{(0)} = \frac{\alpha n e^2}{2 m} \left(\frac{h^2}{2 \pi m k T} \right)^{3/2}. \quad (64)$$

Zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in 1. Näherung gehen wir von einer Formel aus, die man nach KOHLER² aus den Gln. (32) und (55) durch Anwendung des SYLVESTERSchen Satzes über Superdeterminanten erhält

$$\kappa = - \frac{16 \pi (2 m)^{1/2}}{3 h^3 T} \frac{A_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}}}{A_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}}. \quad (65)$$

Die Determinante $A_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{3}{2}}$ entsteht analog $A_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}$ aus A durch zweimalige Ränderung. Wegen $\beta_r^{(3/2)} = 0$ für beliebige r liefert sie in 1. Näherung den einfachen Wert $(\alpha_0^{(3/2)})^2 (\beta_0^{(3/2)})^2$. In höheren Näherungen wird ihre Auflösung jedoch sehr unübersichtlich, so daß man besser die Größen $S_{m,n}$ getrennt unter Benutzung des Entwicklungssatzes (57) berechnet. Wir erhalten damit in 1. Näherung

$$\begin{aligned} \kappa^{(1)} &= \frac{16 \pi (2 m)^{1/2}}{3 h^3 T} \frac{(\beta_0^{(3/2)})^2}{h_{00}} \\ &= \frac{4 \pi (k T)^4 l_p}{3 u_0^2 h^3 T} J_4 \left(\frac{\Theta}{T} \right) \left\{ 1 - \frac{a}{J_4} \right\}, \end{aligned} \quad (66)$$

d. i. lediglich der Gitteranteil der Wärmeleitfähigkeit, während der elektronische Anteil erst in 2. Näherung erscheint. Denselben Wert für die Gitterwärmeleitfähigkeit – bis auf das Korrekturglied – erhält man auch nach der gewöhnlichen Theorie ohne Variationsverfahren, was verständlich ist, da die Phonon – Phonon-Wechselwirkung nach Einführung einer mittleren freien Weglänge lediglich durch einen multiplikativ wirkenden linearen Operator beschrieben wird.

Für die Thermokraft erhalten wir nach Gl. (31) unter Benutzung von (54)

$$\varepsilon = - \frac{1}{e T} \left[\frac{A_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}}{A_{\frac{3}{2}, \frac{3}{2}}} - \zeta \right]. \quad (67)$$

Die 1. Näherung läßt sich wieder sofort hinschreiben, wobei wir zur besseren Übersicht die bisher mitgeführten Korrekturglieder weglassen. Mit $\mu_e = \sigma^{(0)}/n e$ können wir die Thermokraft in folgender Form schreiben

$$\varepsilon^{(1)} = - \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} - \frac{\zeta}{k T} \right) - \frac{32}{9 \pi} \frac{u_0}{T} \frac{l_p}{\mu_e}. \quad (68)$$

Nach Art des Variationsverfahrens unterscheiden sich die Zahlenfaktoren in den Ausdrücken für $\sigma^{(1)}$ und $\varepsilon^{(1)}$ noch um ca. 12% von denen der bisherigen Theorie.

Zur Berechnung der 2. Näherung benutzen wir den weiter oben hergeleiteten Entwicklungssatz (57), wozu wir zunächst die zur Koeffizientenmatrix $\mathfrak{A}^{(2)}$ adjungierte Matrix $\mathfrak{A}_{\text{ad}}^{(2)}$ aufstellen müssen. Diese rein algebraische Rechnung ist sehr einfach und soll daher hier übergangen werden. Als elektrische Leitfähigkeit in 2. Näherung erhalten wir

$$\sigma^{(2)} = \frac{39 \pi}{128} \sigma^{(0)} \left\{ 1 + \frac{329}{117} \frac{\Theta}{T} + \frac{12}{13} \frac{J_6}{J_4 J_6 - J_5^2} a \right\}. \quad (69)$$

Hierin weisen die Zahlenfaktoren nur noch eine Unsicherheit von ca. 4% auf, die in 3. Näherung¹³ auf weniger, ca. 2%, absinkt, was die schnelle Konvergenz des Variationsverfahrens zeigt.

Für die Thermokraft ergibt sich in 2. Näherung unter Vernachlässigung der Korrekturglieder

$$\varepsilon^{(2)} = - \frac{k}{e} \left(\frac{55}{26} - \frac{\zeta}{k T} \right) - \frac{128}{39 \pi} \frac{u_0}{T} \frac{l_p}{\mu_e} \quad (70)$$

mit derselben Unsicherheit der Zahlenfaktoren wie oben.

Die Wärmeleitfähigkeit setzt sich additiv aus drei Anteilen zusammen, die wir durch je zwei Indizes kennzeichnen wollen:

$$\kappa = \kappa_{ee} + \kappa_{ep} + \kappa_{pp}. \quad (71)$$

Den rein elektronischen Anteil κ_{ee} sowie den reinen Gitteranteil κ_{pp} erhält man auch mit den bisherigen Verfahren, von den Korrekturgliedern abgesehen, während der gemischte Anteil κ_{ep} erst durch die simultane Behandlung beider BOLTZMANN-Gleichungen im Variationsverfahren erscheint. Dasselbe Glied tritt natürlich auch in der Metalltheorie auf. Durch eine numerische Abschätzung sieht man, daß κ_{ep} im allgemeinen klein gegenüber κ_{pp} ist. Es ergibt sich in 2. Näherung unter Vernachlässigung der Korrekturglieder

$$\kappa_{ee}^{(2)} = \frac{225 \pi}{416} \left(\frac{k}{e} \right)^2 \sigma^{(0)} T, \quad (72)$$

$$\kappa_{ep}^{(2)} = \frac{10}{13} u_0 n k l_p, \quad (73)$$

$$\kappa_{pp}^{(2)} = \frac{4 \pi (k T)^4 l_p}{3 u_0^2 h^3 T} J_4 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \left\{ 1 - \frac{12}{13} \frac{a}{J_4} \right\}. \quad (74)$$

¹³ Siehe Anm. 9.

Eine nähere Diskussion dieser Ausdrücke soll nicht erfolgen, da bei einem realen Halbleiter detaillierte Überlegungen über die zusätzlich in Frage kommenden Streumechanismen und insbesondere über die Phonon-Phonon-Wechselwirkung vorangestellt werden müßten. Es sollte an dieser Stelle lediglich die praktische Durchführung des Variationsverfahrens an einem konkreten, vereinfachten Beispiel erläutert werden.

Wie schon weiter oben betont wurde, bringt die Hinzunahme zusätzlicher Streumechanismen, die auf Elektronen oder Phononen allein wirken, keine mathematischen Schwierigkeiten mit sich, da derartige Einflüsse additiv gehen. Daher erlaubt das Variationsverfahren im Gegensatz zu den bisherigen Substitutionsmethoden die simultane Erfassung mehrerer Streumechanismen ohne einschränkende Annahmen über den relativen Einfluß derselben.

Herrn Prof. Dr. M. KOHLER danke ich herzlichst für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für zahlreiche kritische Diskussionen.

6. Anhang

Bei der Aufstellung des Extremalprinzips für den Fall, daß sich die Gitterwellen im thermischen Gleichgewicht befinden, konnte KOHLER die dortige Extremalfunktion bis auf den Faktor $1/T$ mit der Entropievermehrung durch Stöße pro sec und cm^3 identifizieren. Wir führen nun den entsprechenden Beweis für die verallgemeinerte Extremalfunktion $\{\Psi, \Phi\}$ nach Gl. (7) durch. Hierzu können wir die beiden BOLTZMANN-Gleichungen (1) und (2) für die Verteilungsfunktionen $f(\mathbf{f})$ und $N(\mathbf{q})$ allgemeiner schreiben:

$$-\frac{e}{\hbar} (\mathcal{E}, \text{grad}_{\mathbf{f}} f) + (v, \text{grad}_{\mathbf{f}} f) + \frac{\partial f}{\partial t} = \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} \quad (75)$$

$$(u, \text{grad}_{\mathbf{q}} N) + \frac{\partial N}{\partial t} = \left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} \quad (76)$$

Wir multiplizieren nun die erste dieser beiden Gleichungen mit $\log f$ und die zweite mit $\log N$ und führen einige einfache Umformungen durch. Hinzu addieren wir die analogen Ausdrücke, die man durch Substitution von f durch $(1-f)$ und N durch $(N+1)$ erhält. Nach Integration über den \mathbf{f} - bzw. \mathbf{q} -Raum erhalten

wir als Entropiesätze für das Elektronen- bzw. Phononengas:

$$\frac{\partial S_e}{\partial t} + \text{div}_{\mathbf{r}} s_e \quad (77)$$

$$= -\frac{k}{8\pi^3} \int [\log f - \log(1-f)] \left[\frac{\partial f}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} d\mathbf{f},$$

wo

$$S_e = -\frac{k}{8\pi^3} \int [f \log f + (1-f) \log(1-f)] d\mathbf{f},$$

$$s_e = -\frac{k}{8\pi^3} \int [f \log f + (1-f) \log(1-f)] v d\mathbf{f}$$

und analog

$$\frac{\partial S_p}{\partial t} + \text{div}_{\mathbf{r}} s_p \quad (78)$$

$$= -\frac{k}{8\pi^3} \int [\log N - \log(N+1)] \left[\frac{\partial N}{\partial t} \right]_{\text{Stöße}} d\mathbf{q},$$

mit

$$S_p = -\frac{k}{8\pi^3} \int [N \log N - (N+1) \log(N+1)] d\mathbf{q},$$

$$s_p = -\frac{k}{8\pi^3} \int [N \log N - (N+1) \log(N+1)] u d\mathbf{q}.$$

Hierin sind S_e und S_p die Entropiedichten und s_e und s_p die Entropiestromdichten des Elektronen- bzw. Phononengases¹⁴.

Zur Umformung der Integrale auf der rechten Seite der beiden Entropiesätze benutzen wir die Ansätze (3) und (4) für die Verteilungsfunktionen und (5) und (6) für die Stoßoperatoren, die auch für allgemeinere Wechselwirkungsmechanismen gelten. Wie dort beschränken wir uns auf lineare Glieder in $\Phi(\mathbf{f})$ und $\Psi(\mathbf{q})$. Damit lassen sich mit $S = S_e + S_p$ und $s = s_e + s_p$ beide Entropiesätze zusammenfassen zu

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} + \text{div}_{\mathbf{r}} s &= \frac{1}{8\pi^3 T} \int [\Phi(\mathbf{f}) - (E_{\mathbf{f}} - \zeta)] [L_1(\Phi) + L_2(\Psi)] d\mathbf{f} \\ &+ \frac{1}{8\pi^3 T} \int [\Psi(\mathbf{q}) - h v_{\mathbf{q}}] [L_3(\Phi) + L_4(\Psi)] d\mathbf{q}. \end{aligned}$$

Da während der Stöße zwischen Elektronen und Phononen die Gesamtenergie konstant bleibt, fallen die zu $E_{\mathbf{f}} - \zeta$ und $h v_{\mathbf{q}}$ proportionalen Glieder weg. Die restlichen Glieder auf der rechten Seite der obigen Gleichung ergeben nun die Entropieerzeugung durch Stöße pro sec und cm^3 , womit die physikalische Bedeutung der Extremalfunktion $\{\Phi, \Psi\}$ gezeigt wurde.

¹⁴ Siehe z. B. J. E. MAYER u. M. GOEPPERT-MAYER, Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, New York 1950, S. 112.