

$E^{(0)}$ для нас не играет никакой роли. Это обстоятельство будет проявляться в последующих формулах в том, что в них нигде не будет входить $E^{(0)}$, а будут содержаться только разности энергетических уровней E_1 , E_2 и т. д. и уровня Ферми F .

Помимо основного состояния с энергией E_1 , захваченный электрон может находиться в различных возбужденных состояниях, уровни энергии которых будут расположены выше уровня E_1 . Эти уровни не изображены на рис. 5.7.

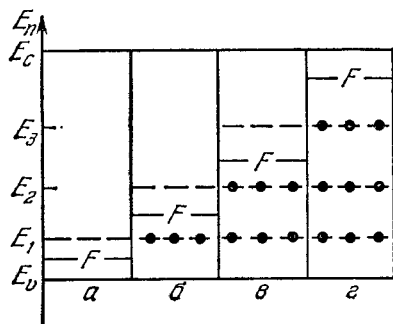


Рис. 5.7. Энергетическая диаграмма полупроводника с многозарядными центрами, создающими три локальных уровня энергии.

центров («альтернативные» уровни), отличающая его от системы уровней, создаваемых несколькими простыми центрами разных типов. В последнем случае вся совокупность локальных уровней всегда существует полностью, независимо от степени заполнения отдельных уровней.

Ситуация, изображенная на рис. 5.7, б, возникает тогда, когда уровень Ферми F расположен выше уровня E_1 , но ниже уровня E_2 (см. ниже). При заполнении электронами уровня E_2 возникают новые квантовые состояния с энергией E_3 и т. д., которые могут быть либо заполненными, либо пустыми в зависимости от положения уровня Ферми (рис. 5.7, в, г).

§ 11. Распределение Гиббса

Для вычисления вероятности заполнения электронами многозарядных центров уже нельзя использовать функцию Ферми (3.1), а необходимо исходить из более общего принципа статистической физики — канонического распределения Гиббса для системы с переменным числом частиц. Рассмотрим изолированную систему, содержащую очень большое число одинаковых частиц $N_0 = \text{const}$ и обладающую определенной внутренней энергией $E_0 = \text{const}$. Выделим внутри этой системы малую ее часть, ограниченную по-

стоянным объемом («тело»), находящуюся в термодинамическом равновесии с остальной частью системы («средой»). Среда и тело могут обмениваться частицами и изменять при этом свои энергии. Обозначим число частиц, перешедших в тело, через j , а изменение энергии тела, получившего j частиц и находящегося в определенном квантовом состоянии m , — через $E_m^{(j)}$. При таком переходе энергия среды станет $(E_0 - E_m^{(j)})$, а число частиц в ней будет $(N_0 - j)$, и поэтому энтропия среды изменится на некоторую величину $\Delta S_m^{(j)}$. Тогда, согласно общим принципам статистической физики *), вероятность $f_m^{(j)}$ того, что в теле будет j частиц, а тело будет в m -м квантовом состоянии, есть

$$f_m^{(j)} = A \exp \frac{\Delta S_m^{(j)}}{k}. \quad (11.1)$$

Здесь k — постоянная Больцмана, а A — нормировочный множитель.

Величина $\Delta S_m^{(j)}$ связана с другими термодинамическими величинами. Так, например, рассматривая свободную энергию

$$\mathcal{F} = E - TS$$

и учитывая, что при термодинамическом равновесии температура везде (и в теле, и в среде) одинакова, имеем, что изменение свободной энергии среды равно

$$\Delta \mathcal{F}_m^{(j)} = -E_m^{(j)} - T \Delta S_m^{(j)}. \quad (11.2)$$

Учтем теперь, что свободная энергия при неизменных значениях переменных, определяющих состояние системы (в данном случае температуры и объема), есть функция аддитивная, т. е. пропорциональная числу частиц, содержащихся в системе. В соответствии с этим введем свободную энергию, рассчитанную на одну частицу:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial j} \right)_{V, T} = F. \quad (11.3)$$

Отметим, что мы умышленно выбрали для этой величины и уровня Ферми одно и то же обозначение, так как обе эти величины совпадают (см. § 12). Тогда в соотношении (11.2) мы имеем $\Delta \mathcal{F}_m^{(j)} = -jF$, и поэтому изменение энтропии среды равно

$$\Delta S_m^{(j)} = \frac{jF - E_m^{(j)}}{T}.$$

После этого формула (11.1) дает

$$f_m^{(j)} = A \exp \frac{jF - E_m^{(j)}}{kT}. \quad (11.4)$$

*) См. [M9], § 35.

Это соотношение выражает распределение Гиббса с переменным числом частиц.

Применим теперь распределение Гиббса к интересующему нас случаю многозарядных центров. Тогда под телом следует подразумевать центр, под средой — кристалл, а $f_m^{(j)}$ будет давать вероятность того, что на центре имеется j электронов, причем энергия центра равна $E_m^{(j)}$. Постоянная A определяется из условия нормировки вероятности на единицу

$$\sum_{j=0}^M \sum_m f_m^{(j)} = 1, \quad (11.5)$$

где суммирование по m учитывает все возбужденные состояния центра, а M обозначает максимальное число электронов, которые может захватить центр. Это дает

$$\frac{1}{A} = \sum_{j=0}^M \sum_m \exp \frac{jF - E_m^{(j)}}{kT}. \quad (11.6)$$

Полученный результат, выражаемый формулами (11.4) и (11.6), для дальнейших применений удобно представить в несколько ином виде. А именно, положим

$$E_m^{(j)} = E^{(j)} + \varepsilon_{jm} \quad (m = 1, 2, \dots), \quad (11.7)$$

где $E^{(j)}$ — энергия центра с j электронами в основном состоянии, а ε_{jm} — энергия m -го возбужденного состояния относительно основного состояния.

Далее, будем интересоваться вероятностью $f^{(j)}$ найти центр с j электронами (т. е. в данном зарядовом состоянии и не важно в каком возбужденном состоянии):

$$f^{(j)} = \sum_m f_m^{(j)}.$$

И, наконец, как и раньше, введем кратности вырождения β_{jm} для различных возбужденных состояний (целые числа). Тогда из (11.4), (11.6) и (11.7) получается

$$f^{(j)} = \frac{g_j \exp \frac{jF - E^{(j)}}{kT}}{\sum_{j=0}^M g_j \exp \frac{jF - E^{(j)}}{kT}}, \quad (11.8)$$

где через g_j обозначено

$$g_j = \beta_j + \sum_{m=1, 2, \dots} \beta_{jm} \exp \left(-\frac{\varepsilon_{jm}}{kT} \right). \quad (11.9)$$

В этих выражениях β_j есть кратность вырождения основного состояния центра с j электронами, а g_j — обобщенные кратности вырождения j -го зарядового состояния. Так как по смыслу $E^{(j)}$ есть приращение энергии центра, то в формуле (11.8) следует полагать $E^{(0)} = 0$.

Укажем еще на связь энергий $E^{(j)}$, входящих в распределение Гиббса (11.8), с уровнями энергии E_j обычных энергетических диаграмм (рис. 5.7). Так как уровни энергии E_j изображают приращение энергии центра при добавлении к нему одного электрона, то

$$E^{(j)} = E_1 + E_2 + \dots + E_j. \quad (11.10)$$

При этом уровень отсчета энергий здесь безразличен, если только E_j и F отсчитываются от одинакового начального уровня, так как начальный уровень из выражения $(jF - E^{(j)})$ выпадает.

Определяя уровень Ферми формулой (11.3), мы пользовались свободной энергией и, соответственно, в качестве термодинамических переменных выбирали объем и температуру. Однако мы могли бы выбрать и другие термодинамические величины: тепловую функцию W или термодинамический потенциал Φ и соответствующие им переменные. Тогда мы получили бы равнозначные определения:

$$F = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial j} \right)_{V, T} = \left(\frac{\partial W}{\partial j} \right)_{S, p} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial j} \right)_{p, T}. \quad (11.11)$$

Подчеркнем, что при наличии внешнего поля уровень F , определяемый формулой (11.3) (или формулами (11.11)), должен содержать и потенциальную энергию электрона в этом поле $-e\varphi$. По этой причине его и называют электрохимическим потенциалом. Если условиться отсчитывать F от края зоны проводимости E_{c0} при $\varphi = 0$, то электрохимический потенциал электронов есть

$$F = \zeta - e\varphi, \quad (11.12)$$

где $\zeta = F - E_c$ — химический потенциал в поле с потенциалом φ .

§ 12. Частные случаи

Рассмотрим простой примесный центр, имеющий один невырожденный уровень энергии, без возбужденных состояний. Тогда в формуле (11.8) j может принимать только два значения: 0 и 1. При этом, согласно (11.10), $E^{(j)}$ есть единственный локальный уровень энергии центра E_1 , а $g_0 = g_1 = 1$. Поэтому вероятность заполнения центра электроном получается равной

$$f = \frac{\exp \frac{F - E_1}{kT}}{1 + \exp \frac{F - E_1}{kT}} = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_1 - F}{kT}}.$$

Таким образом, распределение Гиббса для простого, невырожденного энергетического уровня переходит в функцию Ферми—Ди-