

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-

рака (3.1). Учитывая формулу (11.3), отсюда видно, что введенный нами ранее уровень Ферми F есть не что иное, как свободная энергия, рассчитанная на один электрон.

Если имеется простой центр, способный захватывать или отдавать единственный электрон, но уровни энергии вырождены, то формула (11.8) при $M = 1$ переходит в формулы (9.3), полученные ранее с помощью менее строгих, интуитивных рассуждений.

Посмотрим теперь, как будет изменяться средний заряд многоэлектронного центра при изменении положения уровня Ферми. Для

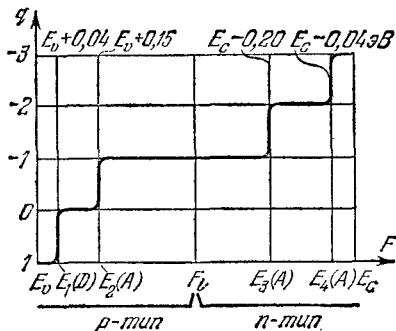


Рис. 5.8. Зависимость среднего заряда q (в элементарных зарядах) атомов золота в германии от положения уровня Ферми.

этого удобно исследовать поведение отношения вероятностей нахождения на центре j и, соответственно, $(j - 1)$ электронов. Из (11.8) и (11.10) следует, что

$$\frac{j^{(j)}}{j^{(j-1)}} = \frac{N_j}{N_{j-1}} = \frac{g_j}{g_{j-1}} \exp \frac{F - E_j}{kT}. \quad (12.1)$$

В дальнейшем мы будем предполагать, что различные уровни энергии E_j достаточно удалены друг от друга (по крайней мере на несколько kT). Тогда из формулы (12.1) видно, что если уровень

Ферми лежит между двумя какими-либо уровнями E_{j-1} и E_j и удален от этих последних хотя бы на $(2 \div 3) kT$, то лежащий ниже уровень $(j - 1)$ будет практически целиком заполнен, а лежащий выше уровень j будет практически пустым. Поэтому среднее число захваченных электронов на один центр будет очень близко к $(j - 1)$. Оно быстро изменяется, когда уровень Ферми приближается к какому-либо уровню энергии центра. Когда уровень Ферми совпадает с каким-либо уровнем энергии E_j , то отношение концентраций центров в j -м и $(j - 1)$ -м зарядовых состояниях равно $N_j/N_{j-1} = g_j/g_{j-1}$.

Таким образом, если уровень Ферми лежит между двумя какими-либо соседними уровнями энергии и при своем перемещении не пересекает эти уровни, то практически центры будут находиться только в одном зарядовом состоянии, а их концентрация в других зарядовых состояниях будет исчезающе мала.

Для иллюстрации сказанного рассмотрим конкретный случай германия, содержащего атомы золота. Последние создают в германии четыре альтернативных уровня энергии, отмеченных на рис. 5.8, из которых нижний уровень является донорным, а остальные — акцепторными. Положим, далее, что уровень Ферми постепенно перемещается от края дырочной зоны E_v к краю зоны проводимости E_c (например, вследствие изменения температуры или концентрации других мелких доноров и акцепторов). Тогда средний заряд атомов золота будет

изменяться так, как показано на рис. 5.8. Когда F лежит ниже донорного уровня E_1 , последний пуст, и, следовательно, атомы золота заряжены положительно. Когда F лежит между уровнями E_1 и E_2 , то уровень E_1 практически весь заполнен, а уровень E_2 — пустой. Так как уровень E_1 донорный, то подавляющее большинство атомов будет в нейтральном состоянии и средний их заряд будет близок к нулю. После перехода уровня Ферми через второй (акцепторный) уровень энергии E_2 практически все атомы будут содержать два электрона, а, следовательно, средний заряд будет близок к $-e$, и т. д. При последовательном повышении уровня Ферми атомы золота будут проходить через все возможные для них зарядовые состояния $e, 0, -e, -2e, -3e$.

§ 13. Определение положения уровня Ферми

В предыдущих рассуждениях мы считали, что уровень Ферми задан. Посмотрим теперь, как можно найти положение уровня Ферми.

Ответ на этот вопрос зависит от того, какие другие величины заданы. Если известны концентрации носителей заряда в зонах n и p , то значение F можно определить из формул §§ 4—6. Так, например, для невырожденного полупроводника n -типа из (5.1) мы имеем

$$F = E_c - kT \ln \frac{N_c}{n}.$$

Аналогично, для невырожденного полупроводника p -типа из (5.2) получаем

$$F = E_v + kT \ln \frac{N_v}{p}.$$

Эти выражения дают уже известный нам результат, что чем больше концентрация основных носителей, тем ближе уровень Ферми к краю соответствующей зоны.

Однако чаще мы встречаемся с задачей, когда задан состав кристалла, т. е. концентрации и типы содержащихся в нем примесей (их энергетические уровни), а концентрации свободных и связанных носителей заряда, напротив, должны быть вычислены. В этом случае положение уровня Ферми можно найти из условия электрической нейтральности образца.

Из классической электродинамики известно, что в однородной проводящей среде в состоянии равновесия объемный заряд в любой точке равен нулю. Возникший же по тем или иным причинам заряд рассасывается под действием кулоновских сил за время порядка максвелловского времени релаксации

$$\tau_M = \frac{\epsilon}{4\pi\sigma}, \quad (13.1)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, σ — удельная электропроводность. Для типичных полупроводников τ_M весьма мало. Так, например, при $\epsilon \sim 10$ и $\sigma \sim 1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} = 9 \cdot 10^{11} \text{ ед. СГСЭ}$