

СТАТИСТИКА ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

4.1. НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ СТАТИСТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Материал последующих глав не может быть понят без знания распределения электронов по энергии. Поэтому мы начинаем с рассмотрения некоторых положений термодинамики и физической статистики, частично знакомых читателю из общего курса физики.

Рассмотрим какую-либо физическую систему, например некоторое количество N молекул или ионов газа, заключенных в объем V .

Можно себе представить такое состояние системы, когда все молекулы или ионы будут находиться в небольшой части всего объема ΔV . Это, действительно, будет в самый первый момент, если мы впустим газ в объем через небольшое отверстие в одной из стенок. Но через некоторое время молекулы распределятся равномерно по всему объему. В принципе можно себе представить, что в дальнейшем они опять «случайно» соберутся в этом или каком-либо другом маленьком объеме ΔV . Однако при большом числе молекул (N) вероятность (ω) такого «случая» будет чрезвычайно мала:

$$\omega \sim \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^N.$$

Например, приняв $N \approx 10^{22}$ (число молекул газа в объеме 1 л при нормальных условиях) и $\Delta V = 0,1V$, мы получим $\omega \sim 10^{-22}$, а вероятность равномерного распределения по всему объему будет практически равна единице. Таким

образом, мы можем утверждать, что через некоторое время после «впуска» газ распределится равномерно по всему объему и будет находиться в этом состоянии бесконечно долго *).

То же самое относится и к распределению молекул или ионов газа по скоростям. Если, например, газ состоит из одинаковых ионов и мы пропустим их через ускоряющее поле, то в первый момент все ионы могут иметь одинаковую по величине и направлению скорость. Но через некоторое время в результате столкновений со стенками и друг с другом ионы приобретут всевозможные по величине и направлению скорости. Мы можем опять-таки представить, что на какой-то момент «случайно» скорости ионов станут одинаковыми, но вероятность этого будет исчезающе мала.

После этих предварительных замечаний можно ввести некоторые определения статистики и термодинамики.

1. Логарифм вероятности данного состояния системы (т. е. данного распределения молекул газа по объему и по энергиям) $\ln \omega$, умноженный на постоянную Больцмана k , называется энтропией системы и обозначается буквой S ; $S = k \ln \omega$.

2. Состояние, в которое через некоторое время приходит и в котором остается как угодно долго система, находящаяся в постоянных внешних условиях, называется состоянием статистического (или термодинамического) равновесия. Время τ , в течение которого устанавливается это состояние, называется временем релаксации системы.

Данное выше определение времени релаксации весьма неточно. В действительности система возвращается в равновесное состояние постепенно; чем больше отступление от равновесия, тем скорее оно «рассасывается», но по мере возвращения к равновесию скорость приближения к нему все уменьшается, и потому к «идеальному» равновесию система придет лишь через бесконечно большой промежуток времени **).

Распределение частиц по объему (т. е. координатам), скоростям и энергиям можно охарактеризовать некоторой функцией, дающей вероятность нахождения частиц в данной точке фазового пространства (т. е. с данными координатами x, y, z и скоростями v_x, v_y, v_z); эта функция называется функцией распределения.

*) Мы здесь не говорим о небольших флуктуациях плотности и распределения по скоростям в небольших объемах, которые всегда будут иметь место.

**) При этом и в предельном «идеальном» равновесии все время будут возникать небольшие флуктуации — отступления от него.

В ряде случаев скорость изменения функции распределения f прямо пропорциональна отступлению ее от равновесного состояния f_0 :

$$\frac{df}{dt} = \frac{(f_0 - f)}{\tau}, \quad (4.1)$$

откуда

$$f = f_0 + (f - f_0) e^{-\frac{t}{\tau}}. \quad (4.2)$$

При этих условиях время релаксации τ можно определить более точно: это время, в течение которого отступление функции распределения от равновесного состояния убывает в e раз. В тех случаях, когда соотношения (4.1) и (4.2) не выполняются, введение понятия времени релаксации встречает большие затруднения; определив, например, его соотношением

$$\tau = \frac{df}{dt} / (f_0 - f),$$

мы получим для каждого момента времени другой результат.

Наконец, в ряде случаев время релаксации не только зависит от величины отступления от равновесия, но и от его конкретного вида — это еще более сложный случай для теоретического анализа. Таким образом, иногда время релаксации приходится вводить с большими оговорками. Тем не менее это понятие играет очень большую роль в теоретической физике и, в частности, в физике твердого тела.

Как мы уже упоминали, равновесное распределение по скоростям и энергиям устанавливается в результате столкновений. Поэтому время релаксации должно быть связано с вероятностью столкновений или числом их в единицу времени.

Действительно, теория показывает, что в простейших случаях время релаксации пропорционально, а в первом приближении просто равно среднему времени между столкновениями для данного сорта частиц. При этом следует, разумеется, учитывать столкновения рассматриваемых нами частиц (например, электронов) не только между собой, но и с другими частицами (атомами, ионами), квазичастицами (фотонами, фононами), дефектами и др. Более того, во многих случаях столкновения рассматриваемых частиц между собой играют менее важную роль, чем столкновения с другими частицами. Так, например, при наличии электрического поля столкновения электронов друг с другом не могут уменьшить их суммарный импульс, а могут только перераспределить его между собой; поэтому, если бы существовали только эти столкновения, электропроводность материала была бы бесконечна.

Точно так же нормальные столкновения фононов друг с другом не дают ограниченной теплопроводности, а приводят к перераспределению импульса между фононами и, таким образом, лишь косвенно влияют на теплопроводность.

В первом приближении можно для вычисления времени релаксации системы складывать все числа соударений между собой,

считая, что они дают одинаковый эффект:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{\sum_i \nu_i} \approx \frac{1}{\sum_i \bar{\nu}_i} \quad (4.3)$$

или

$$\bar{\tau}^{-1} = \sum_i \bar{\nu}_i, \quad (4.4)$$

где $\sum_i \bar{\nu}_i$ — общее (среднее) число столкновений в единицу времени, а $\bar{\nu}_i$ — среднее число столкновений данного сорта (электронов с дефектами, электронов с фононами и т. д.). При наличии только одного вида столкновений

$$\bar{\tau}_i^{-1} = \bar{\nu}_i.$$

Выражение (4.4) можно также переписать в виде

$$\bar{\tau}^{-1} = \sum_i \bar{\tau}_i^{-1}. \quad (4.5)$$

Таким образом, соотношения (4.3) позволяют нам вычислить время релаксации для каждого конкретного случая, если известны $\bar{\nu}_i$. Однако вычисление ν_i встречает весьма большие трудности. В принципе в квантовой механике эти величины вычисляются через вероятности переходов частицы из одного стационарного состояния в другое под действием возмущения — взаимодействия с другой частицей.

Согласно сказанному выше, в состоянии равновесия энтропия изолированной системы достигает своего максимального значения.

Если будут изменяться внешние условия, в которых находится система (объем, давление и т. п.), то будет меняться и ее состояние: равновесное для одних внешних условий, оно не будет таким для других. Например, мы можем представить, что объем, занимаемый газом, резко увеличился и, таким образом, в первый момент часть нового объема оказалась пустой и лишь через некоторое время (время релаксации) газ приблизится к равномерному распределению по всему увеличенному объему.

Но можно себе представить и такой процесс, когда внешние параметры меняются достаточно медленно, чтобы система успевала приходить в равновесие во всех промежуточных состояниях между начальным и конечным; такой процесс называется квазистатическим.

В термодинамике также различают адиабатические, изотермические и политропические процессы. Адиабатическим мы называем такой процесс, во время которого система не

обменивается теплом с окружающей средой ($dQ = 0$). Этого можно достичь, например, теплоизоляцией или настолько быстрым изменением параметров, чтобы теплообмен, происходящий только через поверхность тела, практически не играл роли.

При изотермическом процессе температура системы поддерживается постоянной ($dT = 0$, $T = \text{const}$, $dQ \neq 0$), при политропическом меняется и теплосодержание и температура системы ($dQ \neq 0$, $dT \neq 0$). Разумеется, любой из этих процессов может быть и квазистатическим и неквазистатическим.

В состоянии равновесия внутренняя энергия системы \mathcal{E} определяется ее температурой и внешними условиями (параметрами): объемом, давлением, электрическим потенциалом, магнитным полем и т. д.

Если мы заставим систему совершать работу W (изменив, например, ее объем) и при этом оградим ее от окружающей среды теплонепроницаемыми стенками (адиабатические условия), то из закона сохранения энергии следует, что совершенная работа будет равна убыли внутренней энергии:

$$dW = -d\mathcal{E}.$$

Если же система обменивается теплом с окружающей средой, то она может совершать работу как за счет убыли внутренней энергии, так и за счет теплоты, полученной извне:

$$dW = -d\mathcal{E} + dQ \text{ или } d\mathcal{E} = dQ - dW. \quad (4.6)$$

В термодинамике доказывается, что теплота, получаемая системой при квазистатическом процессе, связана с возрастанием ее энтропии соотношением

$$dQ = T dS. \quad (4.7)$$

Следовательно, выражение (4.6) может быть переписано в виде

$$dW = -(d\mathcal{E} - T dS) = -d(\mathcal{E} - TS), \text{ при } T = \text{const}. \quad (4.8)$$

Таким образом, если работа теплоизолированной системы равна уменьшению ее внутренней энергии, то работа, совершаемая системой, обменивающейся теплом с окружающей средой (поддерживаемой благодаря этому

при постоянной температуре), равна убыли функции F :

$$F = \mathcal{E} - TS \quad (4.9)$$

(которая получила название свободной энергии).

Иными словами, если переписать (4.9) в виде

$$\mathcal{E} = F + TS, \quad (4.10)$$

то можно сказать, что энергия системы \mathcal{E} состоит из двух частей: свободной энергии («полезной») F , которую при изменении внешних условий (но при постоянной температуре) можно превратить в работу, и связанной («бесполезной») энергии TS , переходящей в тепло.

В этом смысле свободная энергия играет ту же роль для системы, находящейся в изотермических условиях, что полная — для адиабатических условий.

Согласно (4.6) внутренняя энергия системы \mathcal{E} может изменяться за счет совершенной работы или обмена теплом. Энергия системы может меняться также за счет изменения числа частиц (N) в ней (например, энергия полупроводника уменьшится при уходе электрона из него в металл или в вакуум). Следовательно, в более общем случае закон сохранения энергии (4.6) примет вид

$$d\mathcal{E} = dQ - dW + \mu dN, \quad (4.11)$$

где μ — некоторый коэффициент, равный изменению энергии системы на одну частоту*). В случае квазистатического процесса $dQ = T dS$ и

$$d\mathcal{E} = T dS - dW + \mu dN. \quad (4.12)$$

Величина μ в (4.12) называется химическим потенциалом (по аналогии с электростатическим потенциалом — изменение электростатической энергии равно произведению электростатического потенциала на изменение заряда). Вычитая из левой и правой частей (4.12) дифференциал связанной энергии

$$d(TS) = T dS + S dT,$$

получаем

$$dF = -S dT - dW + \mu dN. \quad (4.13)$$

*) Если при этом $dQ = 0$ (нет обмена теплом), и $dW = 0$ (не совершается работа).

Из (4.13) следует, что

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T = \text{const}} \quad (4.14)$$

при $dT = 0$ и $dW = 0$, т. е. согласно (4.14) химический потенциал есть свободная энергия на одну частицу при определенной температуре (условие $T = \text{const}$) и определенных значениях внешних параметров (условие $dW = 0$ означает постоянство внешних параметров). Следовательно,

$$\mu = \frac{F}{N} = \bar{\mathcal{E}} - Ts, \quad (4.15)$$

где $\bar{\mathcal{E}}$ — энергия, приходящаяся на одну частицу (т. е. средняя энергия) и s — энтропия на одну частицу (удельная энтропия *).

В заключение этого раздела остановимся кратко на условиях термодинамического равновесия. Мы уже упоминали, что для адиабатически изолированной системы условием равновесия является максимум энтропии. Для системы, находящейся в термостате (в изотермических условиях), условием равновесия является минимальное значение свободной энергии. Последний и наиболее важный для нас случай (изотермические условия) позволяет сразу же вывести условия равновесия на контакте двух тел (полупроводника и металла или двух полупроводников и т. д.). Обозначим свободную энергию, число электронов и их химический потенциал для каждого из тел соответственно F_1, N_1, μ_1 и F_2, N_2, μ_2 . Свободная энергия всей системы

$$F = F_1 + F_2 = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2.$$

Но отсюда непосредственно следует, что, для того чтобы свободная энергия всей системы была минимальна, химические потенциалы электронов в подсистемах μ_1 и μ_2 должны быть одинаковы. Действительно, если, например, $\mu_1 > \mu_2$, то при переходе электронов из первой системы во вторую F будет уменьшаться и это состояние не будет равновесным.

*) Равенство (4.15), строго говоря, не является прямым следствием (4.14) и справедливо лишь приближенно для конденсированных систем — твердое тело и жидкость, объем которых почти не зависит от давления. Читатель, желающий познакомиться с этим вопросом более подробно, может обратиться к любому курсу физической статистики.

Выражение (4.13) легко обобщается на случай, когда рассматриваемые частицы имеют заряд e и находятся в точке с потенциалом φ . В этом случае

$$dF = -S dT - dW + (\mu - e\varphi) dN, \quad (4.13a)$$

а величина

$$\mu - e\varphi \quad (4.13b)$$

носит название электрохимического потенциала.

В случае заряженных частиц условием равновесия является постоянство электрохимического потенциала (или, иными словами, равенство его во всех подсистемах или частях системы, между которыми может происходить обмен частицами).

4.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ

После предварительных замечаний, сделанных выше, мы можем приступить к отысканию распределения электронов по энергиям. Предположим, что электроны в нашей системе могут находиться на различных энергетических уровнях $(1, 2, \dots, i, \dots, m)$, причем на i -м уровне каждый электрон обладает энергией ε_i и всего может разместиться g_i электронов. т. е. этот уровень g -кратно вырожден.

Полная энергия системы будет

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^m n_i \varepsilon_i, \quad (4.16)$$

где n_i — число электронов на i -м уровне.

Задача наша и заключается в том, чтобы найти все n_i . Условием равновесия для системы, находящейся в термостате, является минимум свободной энергии:

$$F = \mathcal{E} - TS. \quad (4.17)$$

Здесь

$$S = k \ln \omega = k \sum \ln \omega_i, \quad (4.18) *$$

где ω — вероятность данного распределения электрона по всем состояниям системы, а ω_i — вероятность того,

*) Равенство (4.18) следует из того, что вероятность одновременного осуществления независимых событий равна произведению их вероятностей: $\omega = \prod_i \omega_i$ и $\ln \omega = \sum \ln \omega_i$.