

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 $\ln \omega = \sum \ln \omega_i$.

что n_i электронов находятся в i -м состоянии. Но w_i пропорционально числу способов, которым может быть выбрано n_i занятых мест на данном энергетическом уровне из общего числа мест g_i , т. е. числу сочетаний из g_i по n_i :

$$w_i = a_i \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} . \quad (4.19)$$

Здесь a_i — некоторая константа, не зависящая от n_i , следовательно, согласно (4.17), (4.18)

$$F = \sum_{i=1}^m \left[n_i \varepsilon_i - kT \ln \frac{g_i!}{n_i! (g_i - n_i)!} \right] + A, \quad (4.20)$$

где

$$A = -kT \sum_i \ln a_i.$$

Можно теперь найти распределение частиц по энергиям в состоянии равновесия, т. е. определить все n_i , отыскивая минимум свободной энергии как функцию от n_i , при дополнительном условии, что общее число электронов в системе задано:

$$\sum_{i=1}^{i=m} n_i = N. \quad (4.21)$$

Для этого следует избавиться в (4.20) от факториалов с помощью формулы Стирлинга

$$\ln n! \approx n (\ln n - 1)$$

и воспользоваться методом неопределенных коэффициентов, т. е. продифференцировать по n выражения (4.20) и (4.21) и, умножив одно из них, например (4.21), на произвольный коэффициент μ^* , сложить друг с другом. После этого простые преобразования дают

$$\ln \frac{g_i - n_i}{n_i} - \frac{\varepsilon_i}{kT} + \mu^* = 0, \quad (4.22)$$

откуда

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon_i}{kT} - \mu^*} + 1} . \quad (4.23)$$

Отношение числа электронов n_i с энергией ϵ_i к общему числу состояний с данной энергией g_i называется функцией распределения Ферми и обозначается f_i . Иными словами, f_i — это вероятность того, что состояние с энергией ϵ_i занято электроном. Напротив, вероятность того, что данное состояние свободно, будет

$$f'_i = 1 - f_i.$$

В статистической физике доказывается, что введенная нами постоянная μ^* связана с химическим потенциалом μ соотношением

$$\mu = \mu^* kT \text{ или } \mu^* = \frac{\mu}{kT}. \quad (4.24)$$

В соответствии с этим величина μ^* называется приведенным химическим потенциалом (μ^* есть безразмерный химический потенциал, выраженный в единицах kT). Аналогично величина $x = \epsilon/kT$ называется приведенной энергией электрона. В дальнейшем мы будем индекс i опускать, так как f не зависит от введенной нами произвольной нумерации состояний, а целиком определяется энергией данного состояния ϵ .

Итак, мы доказали, что вероятность того, что состояние с энергией ϵ занято электроном, выражается формулой

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \mu}{kT}} + 1}. \quad (4.25)^*$$

4.3. СТАТИСТИКА НЕВЫРОЖДЕННОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В первой главе уже упоминалось, что общее число состояний в свободной зоне твердого тела составляет примерно 10^{22} (на 1 см^3). Число же свободных электронов в полупроводниках колеблется обычно в пределах 10^{12} — 10^{18} см^{-3} . Это значит, что в отличие от металла доля занятых состояний в полупроводнике обычно ничтожно мала или, иными словами, обычно $f \ll 1$ для всех электронных состоя-

*) В тех случаях, когда необходимо подчеркнуть, что f — это равновесная функция распределения, мы будем отмечать ее индексом 0.