

де Δp – різниця рівноважних тисків у зоні джерела та кристалізації; ρ – густина газу; v – швидкість потоку.

При вибраному градієнті температур (20 гр./см) рівноважні тиски цинку і селену в зоні джерела і кристалізації відрізняються на порядок. Для оцінки параметрів газодинамічного потоку сублімованого ZnSe різницю тисків приймали однаковою з тиском в зоні джерела, нехтуючи рівноважними тисками в зоні кристалізації. Враховуючи рівняння стану газів та рівняння Бернуллі, значення газового потоку можна записати у вигляді:

$$F = p \sqrt{\frac{2\mu}{RT}} \quad (2)$$

де: μ – молярна маса газу; R – універсальна газова стала; T – температура зони джерела; p – рівноважний тиск в зоні джерела.

Результати оцінки температурної залежності потоку селеніду цинку наведені на рис. 2 (крива 2). Розраховані дані, незважаючи на прийняті допущення, добре узгоджуються з експериментальними результатами. Це свідчить про те, що в дослідженому діапазоні температур при даній конструкції реактора потік селеніду цинку добре описується рівнянням (2) і характеризується як конвективний.

Одержані результати свідчать, що для даної конструкції реактора і температурного діапазону визначальний вплив на масоперенос та властивості вирощених кристалів ZnSe має температура зони джерела, що з урахуванням інших параметрів технологічного процесу [3] дозволяє отримати кристали селеніду цинку високої прозорості та променевої міцності.

1. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме // Бубнов З.Ю., Лурье М.С., Старос Ф.Г. и др. М., 1975. 2. Зажигаев Л.С., Кишьян Ю.И. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. М., 1978. 3. Білинський Ю.М., Калуш О.З., Лахоцький Т.В., Логун О.І., Юречко Р.Я Керування розмірами зерен при осадженні селеніду цинку з газової фази // Вісник ДУ «Львівська політехніка», 1999, № 362, С. 115-117.

УДК 537.311.33

К.К.Товстюк

ДУ “Львівська політехніка”, кафедра напівпровідникової електроніки

ТЕОРЕМА ПРО ОБЕРНЕННЯ СТАТИСТИЧНОЇ СУМИ У РОЗРАХУНКАХ ТЕРМОДИНАМІЧНИХ ВЕЛИЧИН ІДЕАЛЬНИХ ГАЗІВ

© Товстюк К.К., 2000

Розраховано основні термодинамічні величини ідеального газу (електронів фононів, фотонів та ін.) у загальному випадку через статистичну суму однієї частинки, а також для параболічного та непараболічного – як у шаруватих кристалах – законів дисперсії.

The main thermodynamical functions are represented in common case using the statistical sums. The calculations are carried out for parabolic and non parabolical (as in layered crystals) dispersions.

Розрахунок основних термодинамічних величин ідеального газу (електронів, фононів, фотонів та ін.) часто є дуже важливим та інформативним. Адже саме з аналізу термодинамічних величин ми можемо надати перевагу якомусь рівноважному станові (з мінімуму внутрішньої енергії чи максимуму ентропії). Ці умови будуть вирішальними як для розрахунку рівноважних хімічних реакцій, так і для газу носіїв струму в напівпровідникові, які, як відомо, теж утворюють ідеальний газ, що знаходиться в деякому самоузгодженому полі, сформованому періодичним потенціалом ґратки, полем інших електронів, а також взаємодією між ґраткою та електронами.

Власне опис електронної підсистеми в напівпровідникові є, з одного боку, дуже цікавим – йдеться про носії струму, з іншого, містить у собі певні складності (цей газ може бути, по-перше, як виродженим, так і невиродженим, по-друге, у напівпровідниках з різною симетрією він описується різними законами дисперсії (параболічними, непараболічними, Фивазовим, Кейновим та ін.).

Тому методично цікавою є можливість запису основних термодинамічних величин для різних статистик в загальному випадку без запису явної залежності закону дисперсії. Окрім того, такий запис є коректним і при наявності зовнішніх полів, які увійдуть у статистичну суму.

Теорема про обернення статистичної суми. Нехай ми маємо обчислену статистичну суму (інтеграл) однієї частинки, яка залежить від температури як $Z(\beta)$, де $\beta = 1/kT$. При обчисленні $Z(\beta)$ враховується закон дисперсії (залежність енергії електрона від імпульсу) для кожного конкретного кристала. Змінна β , переважно, допускає розширення в комплексну область. Запишемо основні термодинамічні величини в залежності від цієї величини та проілюструємо їх обчислення для різних систем [1].

Передусім використаємо теорему про обернення статистичної суми, згідно з якою можна записати кількість станів $G(E)$ з енергією, меншою від E ($0 < \varepsilon < E$) у вигляді:

$$G(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Z(\beta) \cdot e^{\beta \cdot E} \frac{d\beta}{\beta} \quad \left(0 < \sigma < \frac{1}{\theta}\right) \quad (1)$$

а густину станів $g(E)$:

$$g(E) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Z(\beta) \cdot e^{\beta \cdot E} d\beta \quad (2)$$

Запишемо загальне рівняння для визначення термодинамічного потенціалу [2]

$$-\Omega = pV = \theta \delta \sum_i \ln \left(1 + \delta \cdot \exp \left\{ \frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta} \right\} \right) \quad (3)$$

де $\delta = 1$ для газу Фермі – Дірака, $\delta = -1$ для газу Бозе – Ейнштейна.

Рівняння для визначення хімпотенціалу

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} \quad (4)$$

де N – кількість частинок в системі, відповідно запишеться:

$$N = \sum_i \frac{\exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\}}{1 + \delta \cdot \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\}} \quad (5)$$

Слабовироджені гази. Проаналізуємо (3) та (5), коли $\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} \ll 1$. Розкладемо у (3) логарифм за малим параметром, зберігаючи два перші доданки ряду, отримаємо:

$$-\Omega = \theta \sum_i \left(\exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\} - \frac{\delta}{2} \exp\left\{\frac{2(\mu - \varepsilon_i)}{\theta}\right\} \right) \quad (6)$$

або через статистичну суму:

$$-\Omega = \theta \left[\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} \cdot Z\left(\frac{1}{\theta}\right) - \frac{\delta}{2} \exp\left\{\frac{2\mu}{\theta}\right\} Z\left(\frac{2}{\theta}\right) \right] \quad (7)$$

аналогічно до рівняння для визначення хімпотенціалу:

$$N = \sum_i \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\} \cdot \left(1 - \delta \cdot \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta}\right\} \right) \quad (8)$$

або

$$N = \exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} Z\left(\frac{1}{\theta}\right) - \delta \cdot \exp\left\{\frac{2\mu}{\theta}\right\} Z\left(\frac{2}{\theta}\right) \quad (9)$$

де використано позначення:

$$Z\left(\frac{m}{\theta}\right) = \sum_i \exp\left\{-\frac{m\varepsilon_i}{\theta}\right\} \quad (10)$$

Розв'язуючи (9), отримаємо в другому наближенні:

$$\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} = \frac{N}{Z\left(\frac{1}{\theta}\right)} \cdot \left[1 + \delta N \frac{Z\left(\frac{2}{\theta}\right)}{Z^2\left(\frac{1}{\theta}\right)} \right] \quad (11)$$

і, підставляючи (11) в (7), отримаємо

$$-\Omega = N\theta \left[1 + \frac{\delta}{2} N \frac{Z\left(\frac{2}{\theta}\right)}{Z^2\left(\frac{1}{\theta}\right)} \right] \quad (12)$$

Другий доданок (12) визначає поправку до рівняння стану класичного ідеального газу.

Сильновироджений газ Бозе - Ейнштейна. Повернемося до рівнянь (3), (5) коли $\frac{\mu - \varepsilon_i}{\theta} < 0$. Провівши розклад у логарифмі (3) по малій експоненті, записуючи весь ряд, дістанемо:

$$-\Omega = \sum_i \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp\left\{\frac{(\mu - \varepsilon_i)n}{\theta}\right\} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left\{\frac{\mu n}{\theta}\right\}}{\left(\frac{n}{\theta}\right)} Z\left(\frac{n}{\theta}\right) \quad (13)$$

Відповідно рівняння для визначення хімпотенціалу запишемо:

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{\frac{n\mu}{\theta}\right\} Z\left(\frac{n}{\theta}\right) \quad (14)$$

Сильновироджений газ Фермі - Дірака. Випадок, коли неможливо провести розклад логарифму у формулі (3). Скористаємося методом контурних інтегралів, запропонованим Румером [2]. Цей метод дає можливість записати термодинамічні величини в загальному вигляді через статистичні суми. Пізніше можна використати отримані вирази, підставляючи потрібні закони дисперсії.

Перепишемо суму (3) через інтеграл:

$$-\Omega = -\theta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \ln\left(1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right\}\right) dG(\varepsilon) \quad (15)$$

Інтегруючи (15) частинами, отримаємо

$$-\Omega = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\varepsilon) \frac{\exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right\}}{1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right\}} d\varepsilon \quad (16)$$

Для наступних обчислень використаємо (1):

$$-\Omega = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} Z(\beta) \frac{d\beta}{\beta} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left\{\beta\varepsilon + \frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right\}}{1 + \exp\left\{\frac{\mu - \varepsilon}{\theta}\right\}} d\varepsilon \quad (17)$$

$$(0 < \sigma < \frac{1}{\theta})$$

Вводячи заміну змінної інтегрування $\varepsilon = \pi\theta \cdot x + \mu$, отримаємо

$$-\Omega = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \pi\theta \cdot Z(\beta) \frac{\exp\{\mu\beta\}}{\beta} d\beta \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{(\beta\pi\theta - \pi)x\}}{1 + \exp\{-\pi x\}} dx \quad (18)$$

Розглянемо другий інтеграл (18)

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{(\beta\pi\theta - \pi)x\}}{1 + \exp\{-\pi x\}} dx \quad (19)$$

Перетворимо його в інтеграл лише по додатній півплощині:

$$I = \int_0^{\infty} \left[\frac{\exp\{-\beta\pi\theta \cdot x\}}{1 + \exp\{-\pi \cdot x\}} + \frac{\exp\{(\beta\pi\theta - \pi)x\}}{1 + \exp\{-\pi \cdot x\}} \right] dx \quad (20)$$

Розкладемо знаменники (20) по ступенях експоненти і згрупуємо доданки:

$$I = \int_0^{\infty} \exp\{-\beta\pi\theta \cdot x\} dx - \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \left[\frac{1}{\pi\beta\theta - \pi k} + \frac{1}{\pi\beta\theta + \pi k} \right] \quad (21)$$

або після інтегрування у (21)

$$I = \frac{1}{\beta\pi\theta} + \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \left[\frac{1}{\beta\pi\theta - \pi k} + \frac{1}{\beta\pi\theta + \pi k} \right]. \quad (22)$$

Але (21) є розкладом в ряд функції $(\sin(\beta\pi\theta))^{-1}$. Отже

$$I = \frac{1}{\sin(\beta\pi\theta)} \quad (23)$$

Використовуючи у (18) вираз (23), отримаємо:

$$-\Omega = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\beta\pi\theta}{\sin(\beta\pi\theta)} \cdot \frac{\exp\{\beta\mu\}}{\beta^2} Z(\beta) d\beta \quad (24)$$

Або, згідно з (4):

$$N = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\beta\pi\theta}{\sin(\beta\pi\theta)} \cdot \frac{\exp\{\beta\mu\}}{\beta} Z(\beta) d\beta \quad (25)$$

Отже, формули (12) – (14), (24), (25) задають термодинамічний потенціал та рівняння для визначення хімпотенціалу для слабовироджених газів, сильновиродженого газу бозонів та сильновиродженого газу електронів відповідно.

Наведемо деякі приклади їх використання.

Слабовироджений електронний газ з параболічною дисперсією. Як відомо [3]

$$Z = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m\theta)^{3/2}. \quad (26)$$

Враховуючи його у (12), отримаємо:

$$-\Omega = N\theta \cdot \left\{ 1 + \frac{N}{32} \cdot \frac{h^3}{V(\pi m\theta)^{3/2}} \right\} \quad (27)$$

Аналогічно з (11):

$$\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} = \frac{Nh^3}{2V(2\pi m\theta)^{3/2}} \cdot \left\{ 1 + \frac{N}{32} \cdot \frac{h^3}{V(\pi m\theta)^{3/2}} \right\} \quad (28)$$

Слабовироджений електронний газ у шаруватому кристалі:

Як показано в [4], найпростіша модель одночастинкового спектра у шаруватому кристалі має вигляд:

$$E(\vec{k}) = \alpha \cdot k^2 + \gamma(1 - \cos(k_z d)), \quad (29)$$

У [5] розраховується статистичний інтеграл такої системи:

$$Z(\theta) = A\theta \cdot \exp\{-\delta\} \pi \cdot I_0(\delta) \quad (30)$$

де A – стала $A = \frac{2Vm}{h^2 d}$, m – ефективна маса у площині шару, d – товщина шару, $\delta = \frac{\gamma}{\theta}$, I_n

– модифікована функція Бесселя уявного аргументу n -порядку. Розрахунок за формулою (12) з використанням (30) визначив:

$$-\Omega = pV = N\theta \left\{ 1 + \frac{NI_0(2\delta)}{4A\pi \theta I_0^2(\delta)} \right\} \quad (31)$$

та за формулою (11):

$$\exp\left\{\frac{\mu}{\theta}\right\} = \frac{N \exp\{\delta\}}{A\pi \theta I_0(\delta)} \left\{ 1 + \delta N \frac{I_0(2\delta)}{2A\pi \theta I_0^2(\delta)} \right\} \quad (32)$$

Фотонний газ. Нагадаємо, що розподіл мікростанів фотона за енергіями задається [6]

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{8\pi\varepsilon^2 d\varepsilon}{c^3} \quad (33)$$

обчислимо статистичний інтеграл:

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{\theta}\right\} g(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{8\pi}{c^3} \int_0^{\infty} \varepsilon^2 \exp\left\{-\frac{\varepsilon}{\theta}\right\} d\varepsilon \quad (34)$$

Після інтегрування (34):

$$Z = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{16\pi\theta^3}{c^3} \quad (35)$$

Відповідно присутній в (13)

$$Z\left(\frac{n}{\theta}\right) = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{16\pi\theta^3}{c^3 n^3} \quad (36)$$

Оскільки для фотонного газу $\mu = 0$, (13) перепишемо:

$$-\Omega = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{16\pi\theta^4}{c^3} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} \quad (37)$$

Сума у (37) – відома і дорівнює $\pi^4/90$. Тоді

$$-\Omega = \frac{V}{h^3} \cdot \frac{8\pi^5\theta^4}{45c^3} \quad (38)$$

Сильновироджений електронний газ з параболічною дисперсією. Використаємо (26) для розрахунку термодинамічного потенціалу за формулою (24):

$$\Omega = -2 \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\beta\pi\theta}{\sin(\beta\pi\theta)} \cdot \frac{\exp\{\beta\mu\}}{\beta^{7/2}} d\beta \quad (39)$$

$$N = 2 \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\beta\pi\theta}{\sin(\beta\pi\theta)} \cdot \frac{\exp\{\beta\mu\}}{\beta^{5/2}} d\beta \quad (39)$$

При сильному виродженні $\theta \ll \mu$. Тому при розрахунках за формулами (38), (39) можна розкласти перший дріб (38), (39) в ряд, зберігаючи два доданки:

$$\frac{\beta\pi\theta}{\sin(\beta\pi\theta)} = 1 + \frac{1}{6} (\beta\pi\theta)^2. \quad (40)$$

Тоді замість (38) матимемо:

$$\Omega = -\frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\exp\{\mu\beta\}}{\beta^{7/2}} d\beta + \frac{1}{6} \cdot \frac{\pi^2\theta^2}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\exp\{\mu\beta\}}{\beta^{3/2}} d\beta \right], \quad (41)$$

а замість (39):

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m)^{3/2} \left[\frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\exp\{\mu\beta\}}{\beta^{5/2}} d\beta + \frac{1}{6} \cdot \frac{\pi^2 \theta^2}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\exp\{\mu\beta\}}{\beta^{1/2}} d\beta \right] \quad (42)$$

Інтеграл (41), (42) інтегруємо частинами, поки не дійдемо до інтегралу:

$$I_1 = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} \frac{\exp\{\mu\beta\}}{\sqrt{\beta}} d\beta \quad (43)$$

в якому зробимо заміну $\beta = \sigma + it$. Тоді:

$$I_1 = \frac{\exp\{\mu\sigma\}}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\{i\mu t\}}{\sqrt{\sigma + it}} dt \quad (43)$$

Враховуючи, що

$$\frac{1}{\sqrt{a}} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp\{-ax^2\} dx \quad (44)$$

перепишемо (43):

$$I_1 = \frac{\exp\{\mu\sigma\}}{2\pi} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i\mu t\} dt \int_0^{\infty} \exp\{-(\sigma + it)x^2\} dx \quad (45)$$

Змінюючи порядок інтегрування в (45):

$$I_1 = \frac{\exp\{\mu\sigma\}}{2\pi} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\{-\sigma \cdot x^2\} dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp\{i(\mu - x^2)t\} dt \quad (45)$$

Другий інтеграл (45) дає δ -функцію Дірака: $\delta(\mu - x^2)$:

$$I_1 = \frac{2 \exp\{\mu\sigma\}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \exp\{-\sigma \cdot x^2\} \delta(\mu - x^2) dx = \frac{\exp\{\mu\sigma\}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\exp\{-\sigma \cdot z\}}{\sqrt{z}} \delta(\mu - z) dz = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu}} \quad (46)$$

де використано властивість δ -функції Дірака.

Отже, (41) перепишемо у вигляді:

$$\Omega = -\frac{8\pi}{3} \cdot \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \left[\frac{2}{5} \mu^{5/2} + \frac{\pi^2 \theta^2}{4} \mu^{1/2} \right], \quad (47)$$

а (42):

$$N = \frac{8\pi}{3} \cdot \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} \cdot \left[\mu^{3/2} + \frac{\pi^2 \theta^2}{8\mu^{1/2}} \right], \quad (48)$$

Розрахунок за наведеними формулами для непараболічної дисперсії дозволить отримати термодинамічний потенціал та рівняння для визначення хімпотенціалу у випадку будь-якої складної залежності одночастинкового спектра від квазіімпульсу.

1. А.Г.Самойлович. Термодинамика и статистическая физика. М., 1955. 2. Руммер О.Б. Термодинамика, статистическая физика, кинетика. М., 1972. 3. Д.Ландау, Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Т.5, М., 1964. 4. Товстюк К.Д., Данилевич-Товстюк К.К., Лукіянець Б.А. Одночастинкові спектри в шаруватих напівпровідниках // Вісник АН УРСР. 1983. Вип.6. С.5-13. 5. Товстюк К.К. Термодинамічні величини електронного газу у шаруватих кристалах // Вісник ДУ «Львівська політехніка». 1998. № 357. С.85. 6. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М., 1977.