

тогда, чтобы свободная энергия F имела экстремальное значение

$$\delta F = \sum_p \mu_p \delta n_p = 0. \quad (2.44)$$

Рассматриваем специальную «реакцию»

$$v_1 P + v_2 Q \rightleftharpoons (-v_3) R \quad (v_1 P + v_2 Q + v_3 R \rightleftharpoons 0), \quad (2.45)$$

где $|v_i|$ дает число частиц коллективов P , Q или R , принимающих участие в реакции, с различием по знаку между исчезающими и образующимися в реакции частицами. Условие равновесия тогда таково:

$$v_1 \mu_P + v_2 \mu_Q + v_3 \mu_R = 0. \quad (2.46)$$

В равновесном состоянии сумма химических потенциалов, умноженных на числа участвующих в реакции частиц, равна нулю. При представлении этого условия равновесия в явном виде обычно разделяют химические потенциалы на зависящую и не зависящую от концентрации части:

$$\mu_p = E_p + k_B T \ln \frac{n_p}{n_p^0}, \quad (2.47)$$

где n_p^0 — первоначально неизвестная стандартная концентрация. Такое разделение возможно, конечно, только пока $n_p \ll n_{pi}^0$ и ограничено, таким образом, как мы позднее увидим, невырожденными полупроводниками с не слишком высокой концентрацией дефектов.

В качестве E_p выбираются энергии, требуемые для перевода частицы из наиболее глубокого коллективного состояния в бесконечность и разложения там на ее независимые составные части. Разделение (2.47) дает при подстановке в обобщенное уравнение (2.46) $\left(\sum_p \mu_p v_p = 0 \right)$

$$\prod_p \left(\frac{n_p}{n_p^0} \right)^{v_p} = \exp \left(- \frac{1}{k_B T} \sum_p v_p E_p \right). \quad (2.48)$$

Это — закон действующих масс, который описывает равновесие между различными коллективами. Константа равновесия (за исключением множителя, образованного из n_p^0) является экспоненциальной функцией, показатель которой содержит энергию, размениваемую в реакции.

Рассмотрим два примера и сравним при этом результаты, следующие из зонной модели и из кинетики реакций. Ограничимся, согласно (2.47), малыми концентрациями электронов и дырок (невы-