

講義資料

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/>

統計力学・半導体

フロンティア材料研究所 神谷利夫

元素戦略研究センター 松石 聡

課題

$f(x) = \exp(x) + x = 0$ の解を二分法を使って解け。

Excelなどを使ってもいいし、pythonなどのプログラムを作ってもよい。

余力があれば、Newton-Raphson法でも解いてみるといい。

参考:

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/>

- 計算材料学特論 資料

PowerPointのプレゼンテーションファイルにして提出

期限: 今日の17:00までに
できたところまでで可

教科書

阿部 龍蔵 著

熱統計力学

裳華房 (1995/03)

¥ 2, 800 + 税

ISBN-10: 4785320605

ISBN-13: 978-4785320607

1. 熱力学第一法則
2. 熱力学第二法則
3. 分子運動論
4. 熱平衡系の古典統計力学
5. 古典統計力学の応用
6. 正準集団と大正準集団
7. 熱平衡系の量子統計力学
8. 理想フェルミ気体
9. 理想ボース気体

監修 小出昭一郎・阿部龍蔵

熱統計力学

阿部龍蔵 著

裳華房

統計力学

分布関数から物理量を求める方法

- 分布関数 $f(E_i)$ はエネルギー E_i の固有状態が粒子で占有される割合 N_{occupied}

$$N_{\text{occupied},i} = f(E_i)$$

- 一つの状態にたかだか1つの粒子しか入れないとして
平均粒子数を計算した結果 : Fermi-Dirac分布
- 一つの状態に入れる粒子数に制限がないとして
平均粒子数を計算した結果 : Bose-Einstein分布
- 一般的な場合 : 正準分布、大正準分布

(1) 分配関数や自由エネルギーの微分として物理量を導出する

Helmholtzエネルギー $F = -Nk_B T \ln Z$ (4.41)

平均エネルギー $E = -N \frac{d \ln Z}{d(1/k_B T)}$ (4.34)

(平均) 粒子数 N $\frac{dZ}{de_i} = -\frac{1}{k_B T} \sum_i \exp(-e_i / k_B T) = -\frac{1}{k_B T} N$

(2) 分布関数 (占有割合) を使って物理量の統計平均を直接導出する

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(E) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) \cdot D(E) f(E) dE$$

統計分布関数と μ の意味

Maxwellの速度分布関数: 古典力学、理想気体、空間の等方性から導出

$$f(v)drdv = \rho \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) drdv \quad (3.29)$$

Maxwell-Boltzmann分布: 等重率の原理、最大確率の分布

$$f(E) = Z^{-1} \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp(-[E - \mu]/k_B T) \quad (4.29)$$

(大)正準分布: 一般化された統計分布、すべての基本、M-B分布と同じ形

Fermi-Dirac分布: スピンが半整数(波動関数が粒子の交換で反対称)の粒子 (電子)

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad (8.5)$$

Bose-Einstein分布: スピンが整数(波動関数が粒子の交換で対称)の粒子

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1} \quad (7.20) \quad ({}^4\text{He, スピンのない原子核})$$

Planck分布: スピンが整数、波動関数が対称の粒子 で、粒子数が保存されない

$$f(E) = \frac{1}{\exp[E/k_B T] - 1} \quad (7.21) \quad (\text{光子、フォノン})$$

μ : 化学ポテンシャル (電子を扱う場合は、フェルミエネルギー E_F)
全粒子数 N の条件から決められる

$$N = \sum f(E_i) = \int D(E) f(E) dE$$

分布関数から物理量を求める手順

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int D(E) f(E) dE$$

2. 全エネルギーを計算

$$E = \sum_i E_i f(E_i) = \int E(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int E D(E) f(E) dE$$

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数 (状態和) の微分として物理量を導出

$$\text{平均エネルギー} \quad \frac{d}{d(1/k_B T)} \ln Z = - \sum \frac{E_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z} = -\langle E \rangle \quad (4.34)$$

$$\text{(平均) 粒子数 } \langle N \rangle \quad \frac{d}{dE_i} \ln Z = -\frac{1}{k_B T} \sum \exp(-E_i/k_B T) / Z = -\frac{1}{k_B T} \langle N \rangle$$

$$\text{(平均) 分極 } \langle \mu \rangle \quad \frac{d}{dB} \ln Z = \frac{1}{k_B T} \sum \mu_i \exp(+\mu_i B/k_B T) / Z = \frac{1}{k_B T} \langle \mu \rangle$$

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

$$\text{Helmholtzエネルギー } F = -Nk_B T \ln Z \quad (4.41)$$

$$\text{体積弾性率 } B_V: F = F_0 + (1/2)B_V (V/V_0)^2 \quad \longrightarrow \quad B_V = d^2 F / d(V/V_0)^2$$

「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

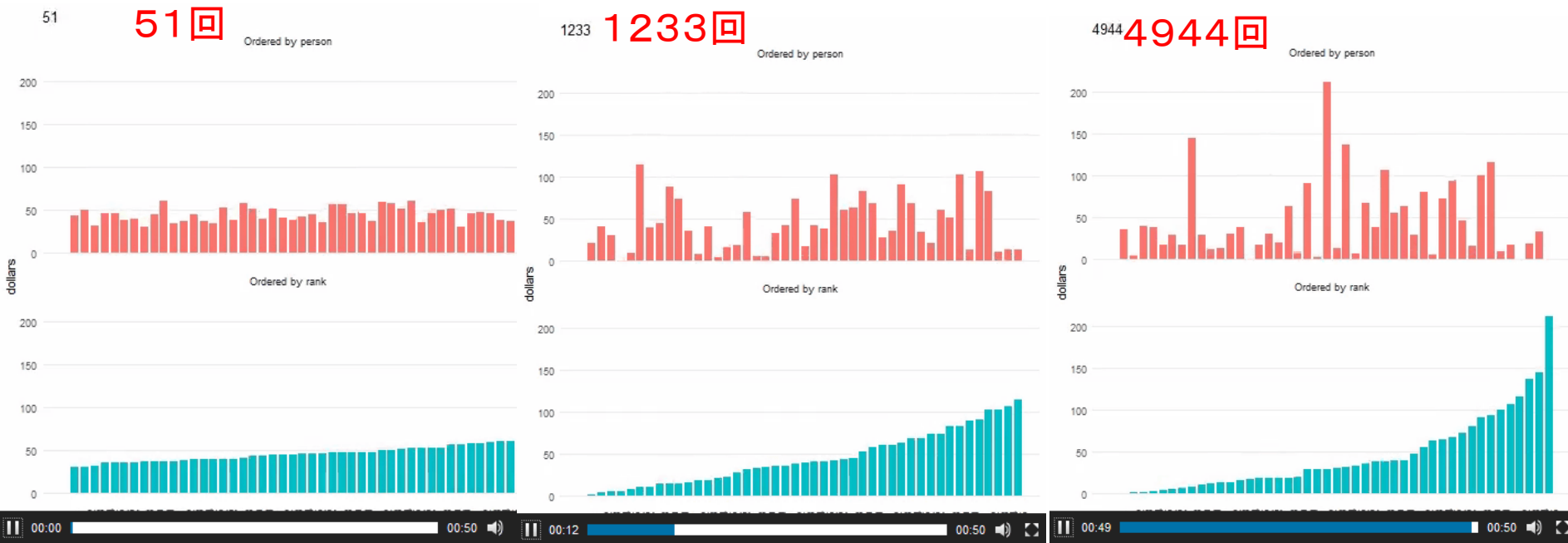
2017/9/11 Gigazine

<http://gigazine.net/news/20170711-random-people-give-money-to-random-other-people/>

100ドルを持った100人を1つの部屋に集めて、それぞれ無作為に選ばれた人に1ドルを渡したらどうなるか。

=> お金を渡す機会が増えれば増えるほど偏り、つまりは貧富の差が生まれる。

\$45を持った45人でスタートした例:



「100人を部屋に集めてお金をランダムな相手に渡し続ける」とだんだんと貧富の差が生まれる

Pythonプログラム: randomtrade.py

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/StatisticsC/index.html>

pythonのインストール (英語):

<http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/InstallPython/InstallPython.html>

使い方: 引数無しで `python randomtrade.py` を実行すると、Usageを表示

`python randomtrade.py npersons value(average) vtrade n(maxiteration) n(plotinterval) n(distribution func)`

使用例: `python randomtrade.py 200 50 1 10000 100 21`

200人が、最初に50ドルずつもっていて、1ドルずつ交換を10000回行う。

100サイクルごとにグラフを更新。

分布関数の横軸は、value(average)の10倍の範囲を21分割する。

実行例: `python randomtrade.py 2000 50 1 100000 100 21`

上段: それぞれの保有金額

中段: 保有金額順に並べ替えた結果

下段: 青線 金額に関する分布関数。

赤線 総数が npersons、

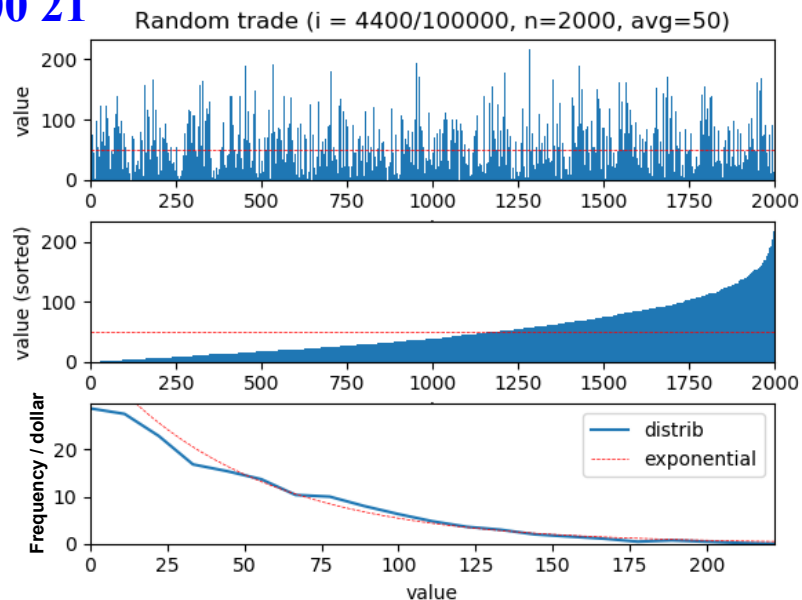
平均所有額 v が value(average)になる

指数関数分布曲線 $f(v) = A \exp(-bv)$

$b = 1 / \langle v \rangle$ ($\beta = 1 / k_B T$ に対応)

$A = Nb$

右図は、4400回の交換サイクル終了時の結果



粒子の交換に対する波動関数の対称性

• 量子力学の要請

- ボース粒子 : 粒子の交換に対する波動関数が**対称**

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1)$$

- フェルミ粒子: 粒子の交換に対する波動関数が**反対称**

$$\psi = \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)$$

• 1と2が同じ状態を占める場合 ($a = b$)

- **ボース粒子**: $\psi = 2\psi_a(1)\psi_a(2) \neq 0$ になる位置がある(物理的意味を持つ)

- 一つの1粒子状態を何個の粒子でも占めることができる

- **フェルミ粒子**: 常に **$\psi = 0$** (物理的意味を持たない)

- 一つの1粒子状態を占めることができるのは**1個の粒子のみ** (**パウリの排他律**)

• r で指定される1粒子状態を何個の粒子を占められるか

- ボース統計 : $n_r = 0, 1, 2, \dots$ (7.7a)

- フェルミ統計 : $n_r = 0, 1$ (7.7b)

- 全粒子数 : $N = \sum_r n_r$ (7.8)

- 全エネルギー : $E = \sum_r e_r n_r$ (7.9) (粒子が独立な場合)

§ 7.2 ボース分布とフェルミ分布

等重率(等確率)の原理 (エルゴード仮説)

古典統計: 孤立した平衡状態の系について、位相空間で一定のエネルギー幅 ΔE で同じ体積を占める微小状態はどれも等しい確率で現れる

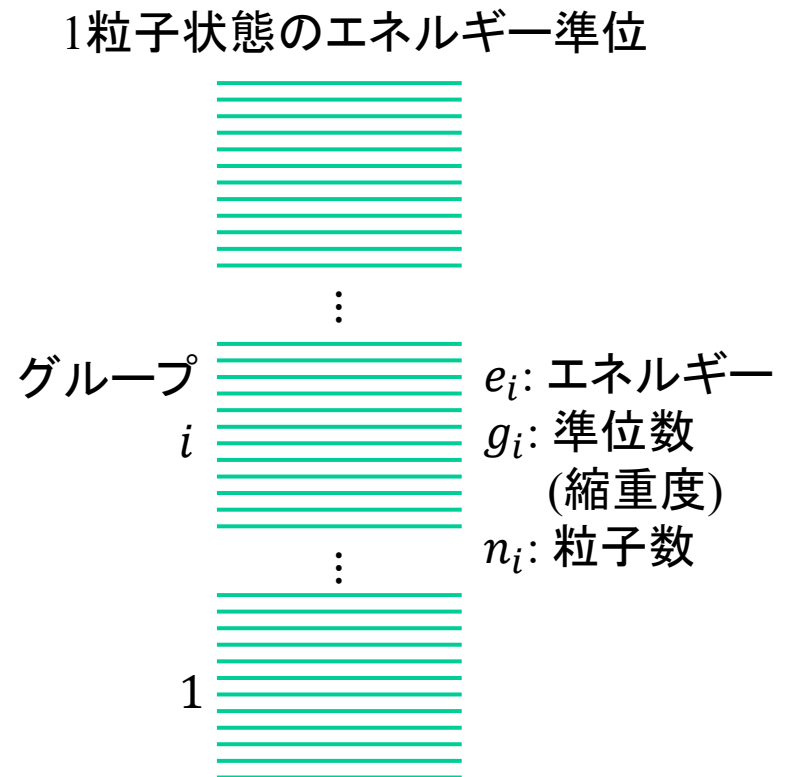
量子統計: 不確定性原理のため、物理状態は位相空間の一点に定まらない。
物理的状态は量子方程式の「固有状態」として決まる
=> すべてのエネルギー固有状態が等確率で出現する

- 1 粒子状態のエネルギー準位が
ほぼ一定のグループに分ける
(古典統計力学での細胞に相当)
 - i : グループ番号

- 配置数 W が最大になる g_i, n_i
 - 制約条件

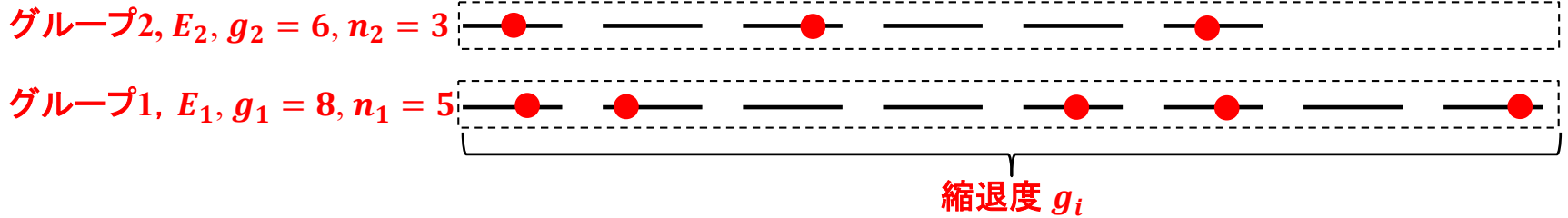
$$N = \sum_i n_i \quad (7.14a)$$

$$E = \sum_i e_i n_i \quad (7.14b)$$



Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のグループ $i = 1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個あるいは 1 個の粒子が入れる



g_i 個の準位のうち、 n_i 個の状態に電子を一つずつ入れる

グループ i 内の配置数: g_i 個から n_i 個を選ぶ

$$W_i = g_i C_{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.10)$$

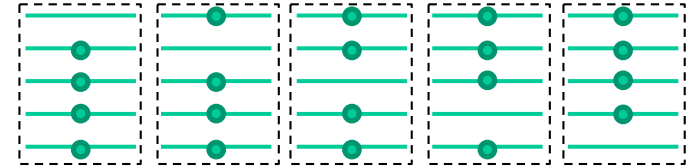
$$\text{全グループの配置数: } W = \prod_i W_i = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \\ &= \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln (g_i - n_i)] \quad (7.22) \end{aligned}$$

Stirlingの公式: $g_i! \sim g_i (\ln g_i - 1)$

全エネルギー E 、全粒子数 N の制約を未定乗数法で入れて最大配置数の分布をとる:

グループ内の配置



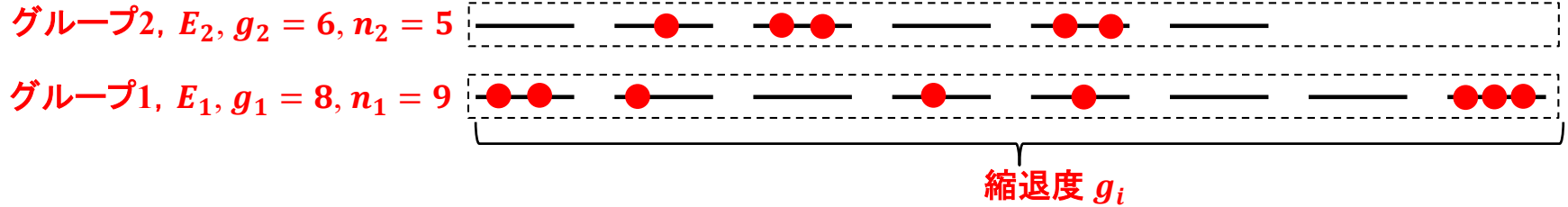
グループ内の配置
 $g_i = 5, n_i = 4$ の場合

$$\frac{5!}{4!(5-4)!} = \frac{5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1} = 5$$

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} + 1} \quad (7.26) \text{ Fermi-Dirac分布 (Fermi分布)}$$

Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る準位のグループ $i=1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる



重複組合わせの場合の数を数える: <https://mathtrain.jp/tyohukuc>

ゼロから学ぶ統計力学、加藤岳生 (講談社 2013) p.92~

グループ内の配置数

g_i 個の準位に n_i 個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

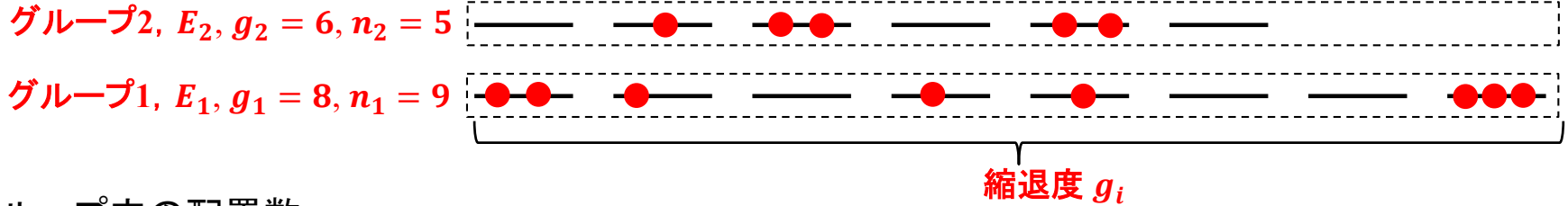
$\Rightarrow n_i$ 個の粒子を並べ、 g_i 個のグループに分ける。

$\Rightarrow n_i$ 個の粒子と $(g_i - 1)$ 個の仕切りを並べることと等価

$$W_i = g_i H_{n_i} = {}_{n_i+g_i-1} C_{n_i} = \frac{(g_i+n_i-1)!}{n_i!(g_i-1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i+n_i)!}{n_i! g_i!}$$

Bose-Einstein統計

N 個の粒子が作る準位のグループ $i=1, 2, \dots$ (縮重度 g_i) を考える。
準位のそれぞれに 0 個以上の粒子が入れる



グループ内の配置数

g_i 個の準位に n_i 個を配置する (同じ準位に複数配置できる)

$$W_i = g_i H_{n_i} = n_i + g_i - 1 C_{n_i} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

• 全体の配置数

$$- W = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!} \quad (7.13) \xrightarrow{g_i, n_i \gg 1} \prod_i \frac{(g_i + n_i)!}{n_i! g_i!}$$

$$- \ln W = \sum_i [\ln(g + n)! - \ln n! - \ln g!]$$

$$= \sum_i [(g + n) \ln(g + n) - n \ln n - g \ln g] \quad (7.15)$$

• 制約条件

$$- \text{全エネルギー一定} \quad : E = \sum e_i n_i$$

$$- \text{全粒子数一定} \quad : N = \sum n_i \quad (7.14)$$

• ラグランジュの未定乗数法 $\Rightarrow n_i = g_i \frac{1}{e^{\alpha + \beta e_i} - 1}$ (7.20)

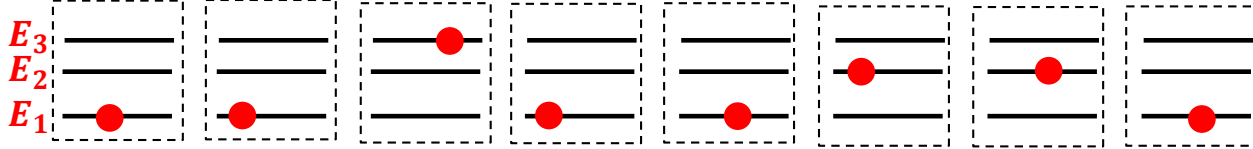
各種統計における粒子の可能な配置

Maxwell-Boltzmann統計、正準統計 => 試験によく出る。Isingモデルなど。

1個の粒子が複数の準位を作り、そのどれか1つの状態を取る。

N_i のうち取りうる準位は $N_1+N_2+\dots+N_{i-1}$ だけ減少。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{N!}{N_1!(N-N_1)!} \frac{(N-N_1)!}{N_2!(N-N_1-N_2)!} \frac{(N-N_1-N_2)!}{N_3!(N-N_1-N_2-N_3)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots}$$



Fermi-Dirac統計

N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個あるいは1個の粒子が入れる。

$N_1, N_2, N_3 \dots$ に制約条件は入れる必要はない。全粒子数の条件は未定乗数法で入る。

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{g_1!}{N_1!(g_1-N_1)!} \frac{g_2!}{N_2!(g_2-N_2)!} \frac{g_3!}{N_3!(g_3-N_3)!} \dots = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i-N_i)!}$$

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 3$



グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 5$



Bose-Einstein統計

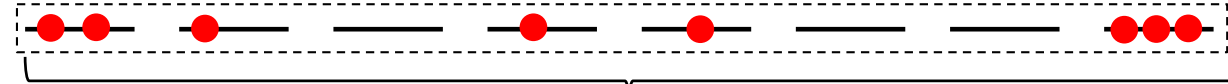
N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個以上の粒子が入る。全粒子数の条件は未定乗数法で入る

$$W = W_1 W_2 W_3 \dots = \frac{(g_1+N_1-1)!}{N_1!(g_1-1)!} \frac{(g_2+N_2-1)!}{N_2!(g_2-1)!} \frac{(g_3+N_3-1)!}{N_3!(g_3-1)!} \dots = \prod_i \frac{(g_i+N_i-1)!}{N_i!(g_i-1)!}$$

グループ2, $E_2, g_2 = 6, n_2 = 5$



グループ1, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 9$



縮退度 g_i

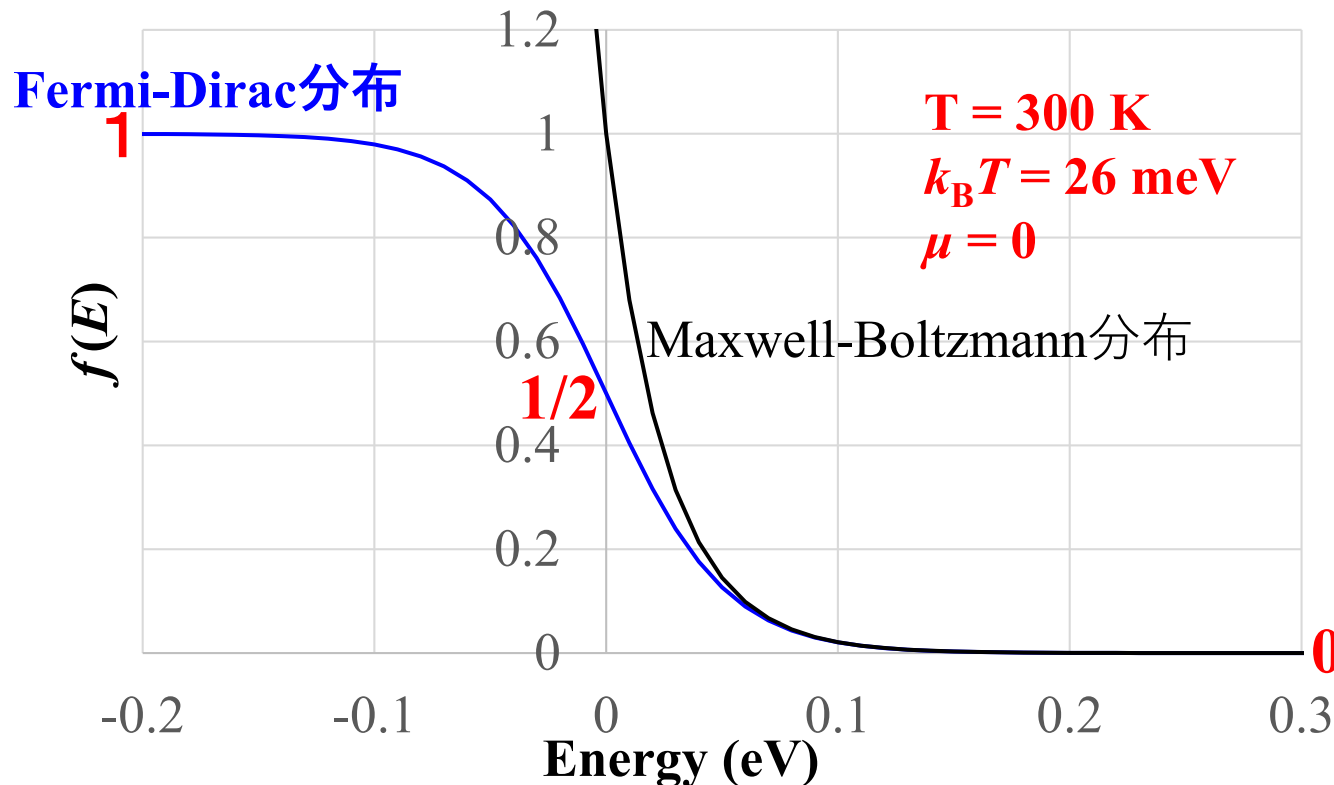
縮退度 g_i

Fermi-Dirac分布関数

Fermi-Dirac分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1}$

- $E - \mu = 0$ で $f(E) = 1/2$
- $E - \mu \Rightarrow -\infty$ で $f(E) = 1$: 絶対 0 K において、 $E < \mu$ の準位はすべて被占有
- $E - \mu \Rightarrow +\infty$ で $f(E) = 0$: 絶対 0 K において、 $E > \mu$ の準位はすべて非占有
- $(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: **Maxwell-Boltzmann**近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$

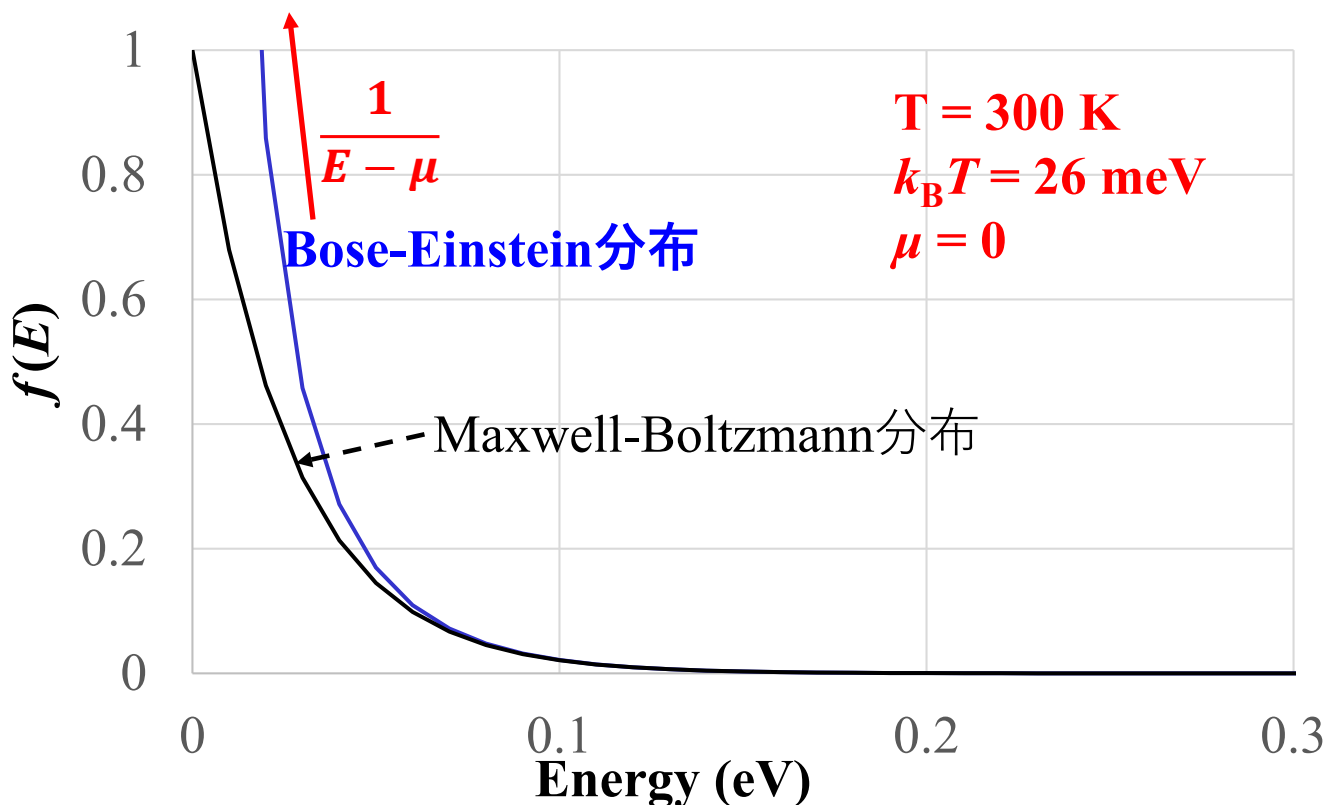


Bose-Einstein分布関数

Bose-Einstein分布: $f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$

- $E \rightarrow \mu$ で $(E - \mu)^{-1}$ に従って発散
- $f(E) \geq 0$ でなければいけないので、BE統計は、 $E > \mu$ のみで意味がある
- $(E - \mu)/k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$



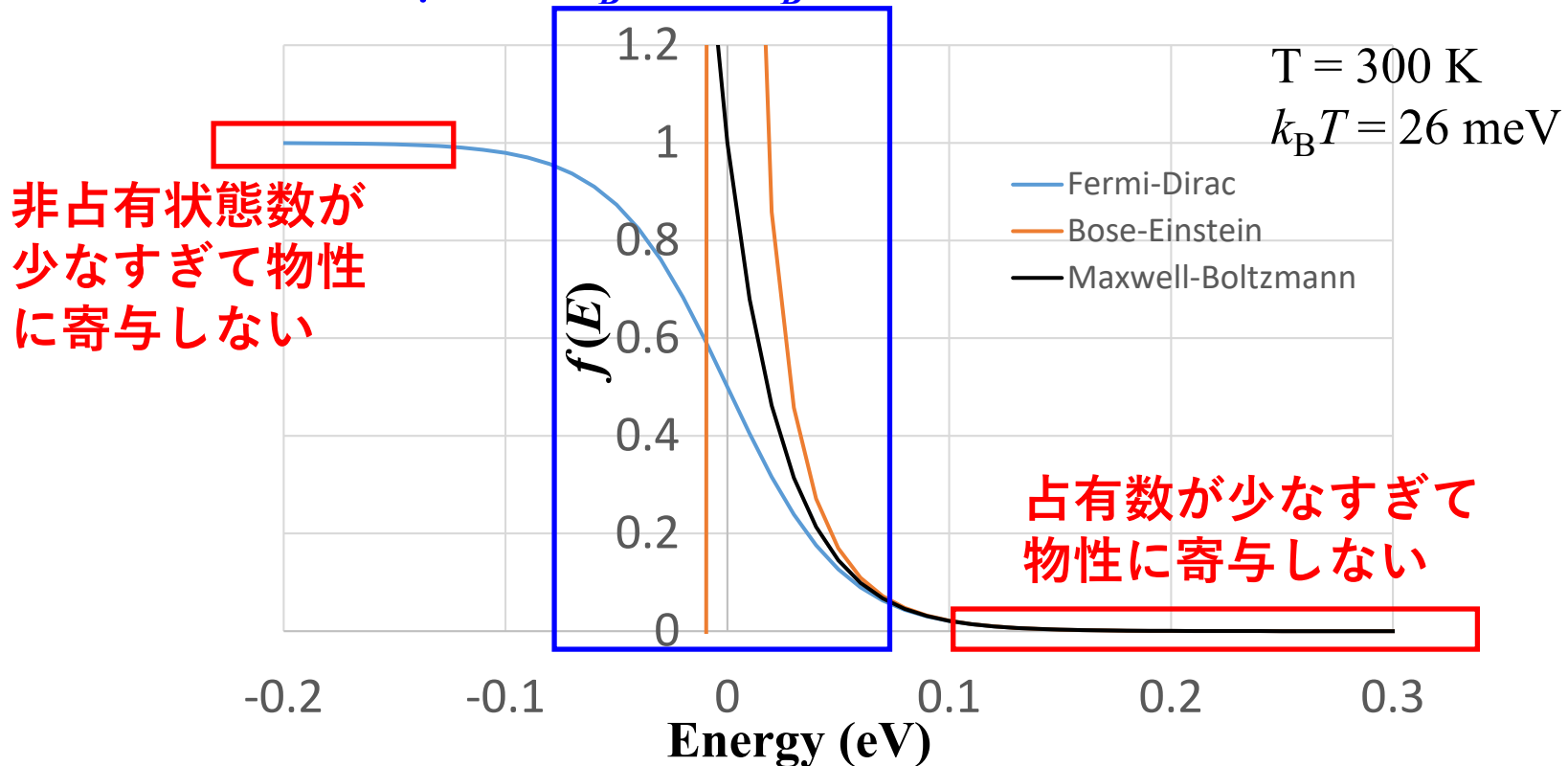
統計分布と物性: 半導体の場合

$$\text{FD分布: } f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad \text{BE分布: } f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$$

$(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$

占有粒子が非占有状態に励起され、物性に寄与:
 μ から $k_B T \sim 3k_B T$ 程度のエネルギー範囲



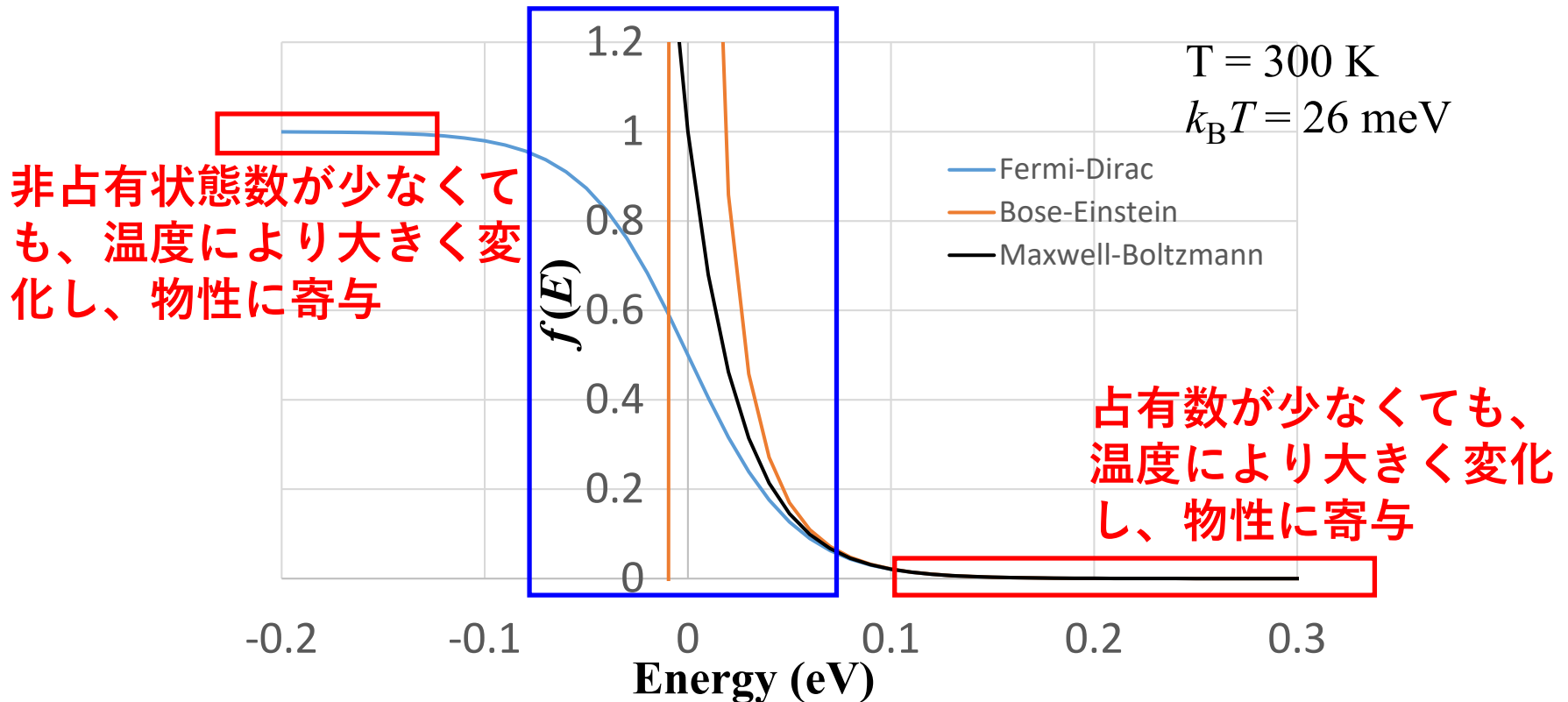
統計分布と物性:半導体の場合

$$\text{FD分布: } f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] + 1} \quad \text{BE分布: } f(E) = \frac{1}{\exp[(E - \mu)/k_B T] - 1}$$

$(E - \mu) / k_B T \gg 1$ の場合: Maxwell-Boltzmann近似に漸近 (古典領域)

$$f(E) = \exp[-(E - \mu)/k_B T]$$

非縮退半導体では μ 付近のエネルギー準位はバンドギャップ内なので、電子がない \Rightarrow 欠陥が絡む物性以外には効かない



金属・半導体

状態密度

物理量 P の統計平均を求める

古典統計力学
$$P = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(E(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$$

多くの場合 (空間が等方的な場合)、 E に関する一次元積分に直せる:

$$P = \int P(\mathbf{k}) f(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \int P(E) f(E) N(E) dE$$

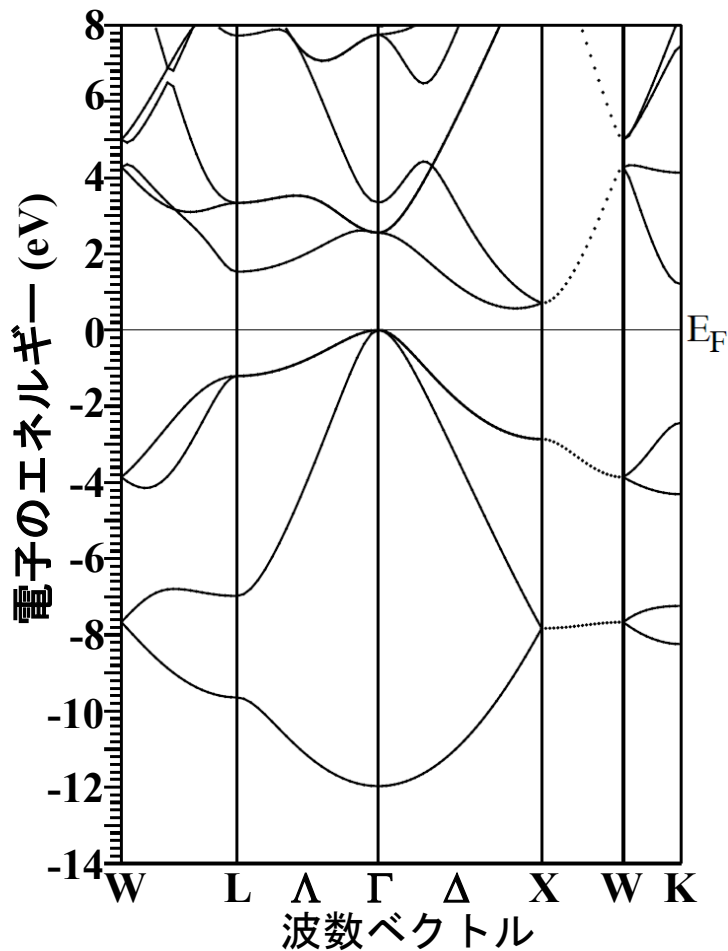
$g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = N(E) dE$ を満たすように状態密度 $N(E)$ を決定する。

量子統計力学
$$P = \sum_i P_i f(E_i)$$

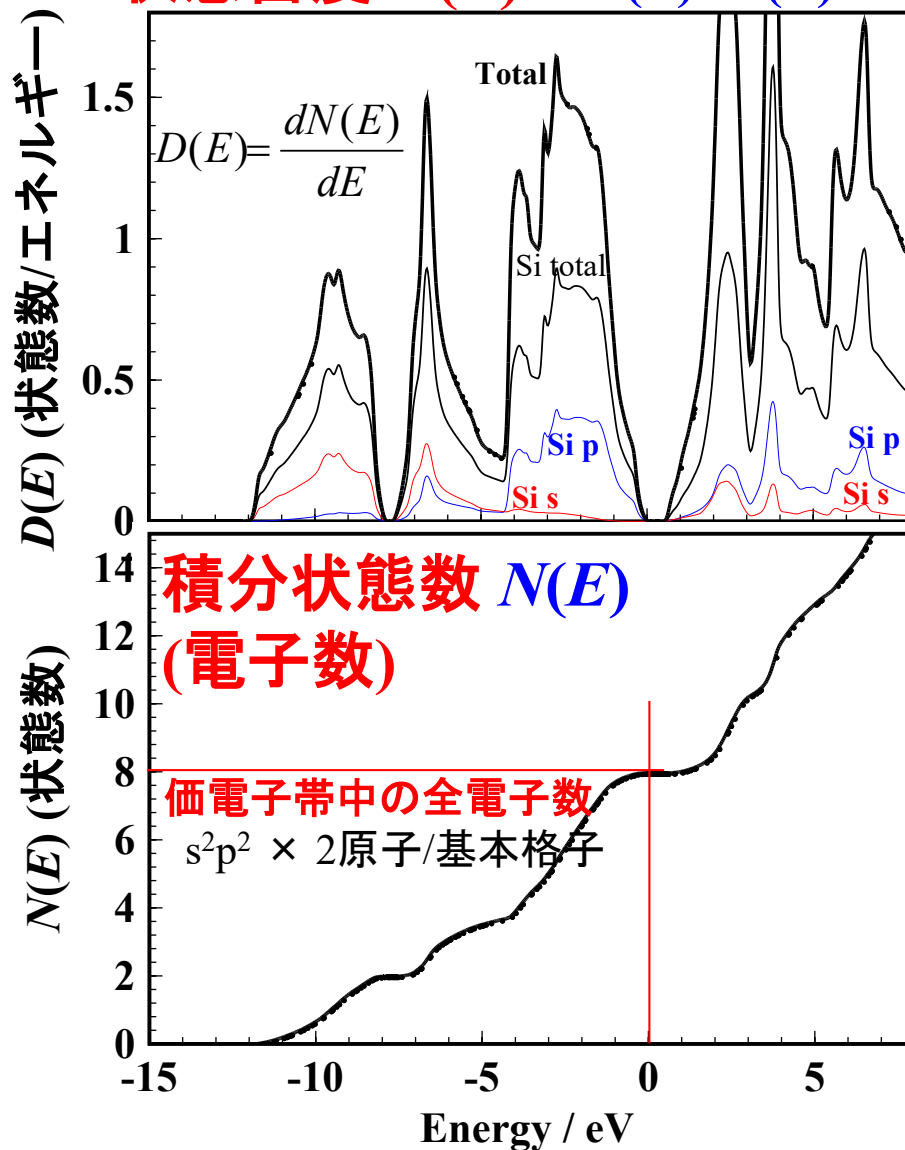
E_i の分布が密であれば、和は積分で近似できる。

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(E) f(E) N(E) dE$$

状態密度 (Density Of States: DOS)



状態密度 $D(E)$: $dN(E)=D(E)dE$



状態密度 $D(E)$:

$E \sim E+dE$ の範囲の状態数

$$dN(E)=D(E)dE$$

E を ΔE 毎のメッシュに区切り、

第一B.Z.内の $E \sim E+\Delta E$ 内にある準位数を足し合わせることで計算される

状態密度の計算手順

状態密度 $D(E)$: $E \sim E + dE$ の範囲の状態数 $= D(E)dE$

1. 第一ブリルアンゾーンを均一に分割し、量子方程式を解いて、各 k 点 k_i における固有エネルギー $E_j(k_i)$ を求める
2. 状態密度の配列 $D[i]$ を用意し、すべての要素を 0 で初期化する。
状態密度のエネルギーを幅 h で分割する。
計算するエネルギーの下限を E_{\min} とすると、 $D[i]$ に対応するエネルギー E_i は
$$E_i = E_{\min} + h * i$$
3. すべての固有状態について、固有エネルギー $E_j(k_i)$ から対応する i を求める。
$$i = \text{int}((E_j(k_i) - E_{\min}) / h + 0.000001)$$
対応する $D[i]$ に状態数 1 を加える。
4. **単位は 状態数/単位格子体積** になっているので、 h [eV] で割って**状態数/単位格子体積/eV** になおす。
5. 必要に応じて単位を**状態数/cm³/eV** などになおす。

§ 7.2 自由粒子の状態密度の求め方

変数変換して、計算しやすい形で平均を取る

$$P = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(E(\mathbf{r}, \mathbf{p})) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(k) f(k) g'(k) dk = \int P(e) f(e) N(e) de$$

$g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}| = N(e) de$ を満たすように選ぶ

$$g'(|\mathbf{k}|)$$

波数に関する状態密度

$$N(e)$$

(エネルギーに関する) 状態密度

1. 状態数を数えるため、一辺 L の立方体に粒子が閉じ込められている場合を考え、 $L \Rightarrow \infty$ の極限を取る。

1つの量子状態が k 空間中で占める体積 $v_k = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V}$

2. 体積 $dk_x dk_y dk_z$ 中の状態数 $(2S+1) \frac{dk_x dk_y dk_z}{v_k} = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} d\mathbf{k}$ (7.38)

3. 変数変換 $g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} dk_x dk_y dk_z = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| = g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}|$ (7.38)

4. 変数変換 自由粒子のエネルギー $e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ から、 $\frac{d|\mathbf{k}|}{de} = \left(\frac{\hbar^2}{m} |\mathbf{k}|\right)^{-1}$

$$g(\mathbf{k}) d\mathbf{k} = g'(|\mathbf{k}|) d|\mathbf{k}| = \frac{(2S+1)V}{(2\pi)^3} 4\pi |\mathbf{k}|^2 d|\mathbf{k}| = N(e) de$$

$$N(e) = (2S+1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e} \quad (9.41) \text{ エネルギーに関する状態密度}$$

§ 8.4 有限温度での粒子数、エネルギー

$$N(e) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{e}$$

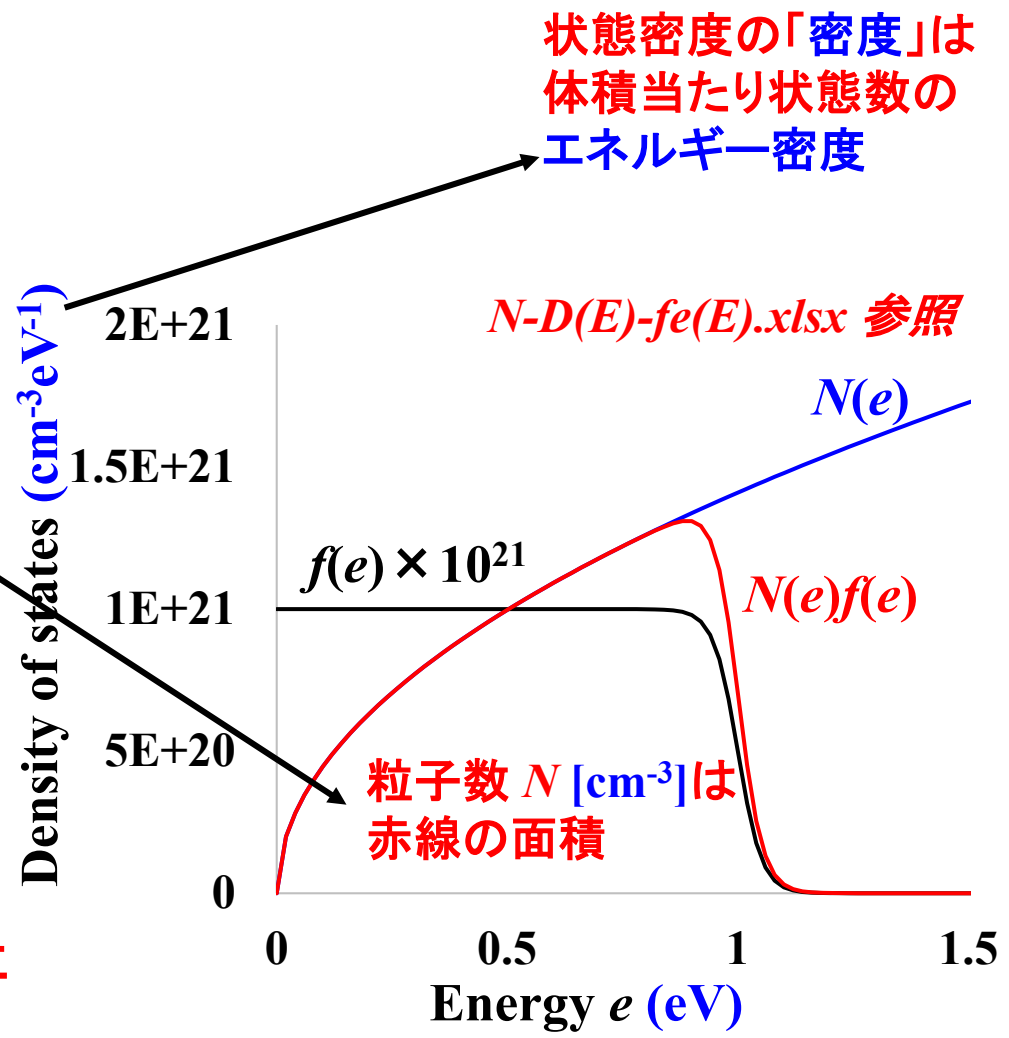
$$N = \int_0^\infty N(e)f(e) de \quad (8.32)$$

$$U = \int_0^\infty e(k)N(e)f(e) de \quad (8.33)$$

$$f(e) = \frac{1}{\exp(\beta(e-E_F))+1} \quad (8.34)$$

E_F の決定

(8.32)式で求めた N が実際の電子数に等しくなる E_F をさがす



0 Kでの金属の電子分布と E_F

絶対零度での $f(e_i)$

$$f(e_i) = \begin{cases} 0 & (e_i > E_F) \\ 1/2 & (e_i = E_F) \\ 1 & (e_i < E_F) \end{cases}$$

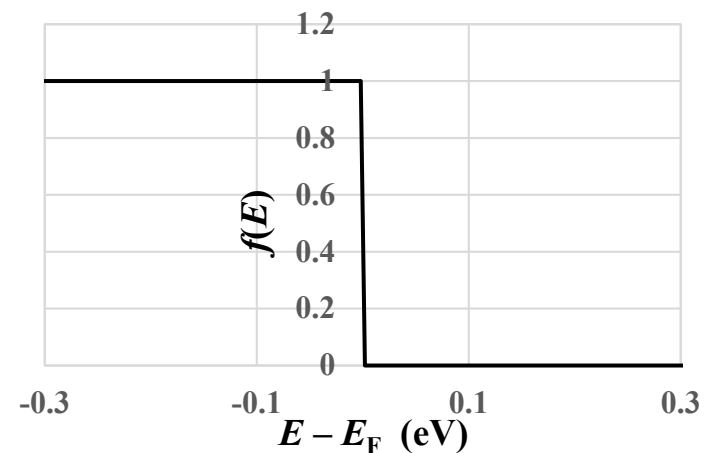
$$N = \int_0^{\infty} N(E) f(E) dE = \int_0^{E_F} N(E) dE$$

$$N(E) = (2S + 1) V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E}$$

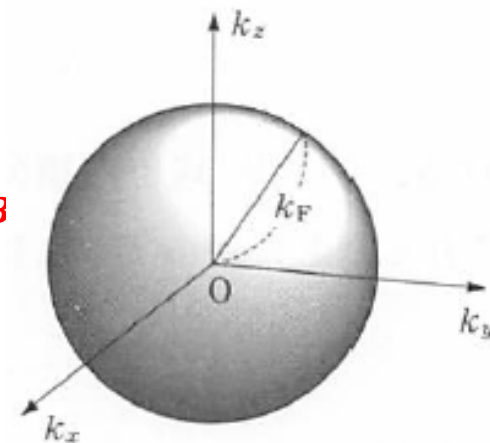
$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N/V)^{2/3} : \text{Fermiエネルギー} \quad T_F = E_F/k_B$$

銀の値 $E_F = 5.5 \text{ eV}$ $T_F = 6.4 \times 10^4 \text{ K}$

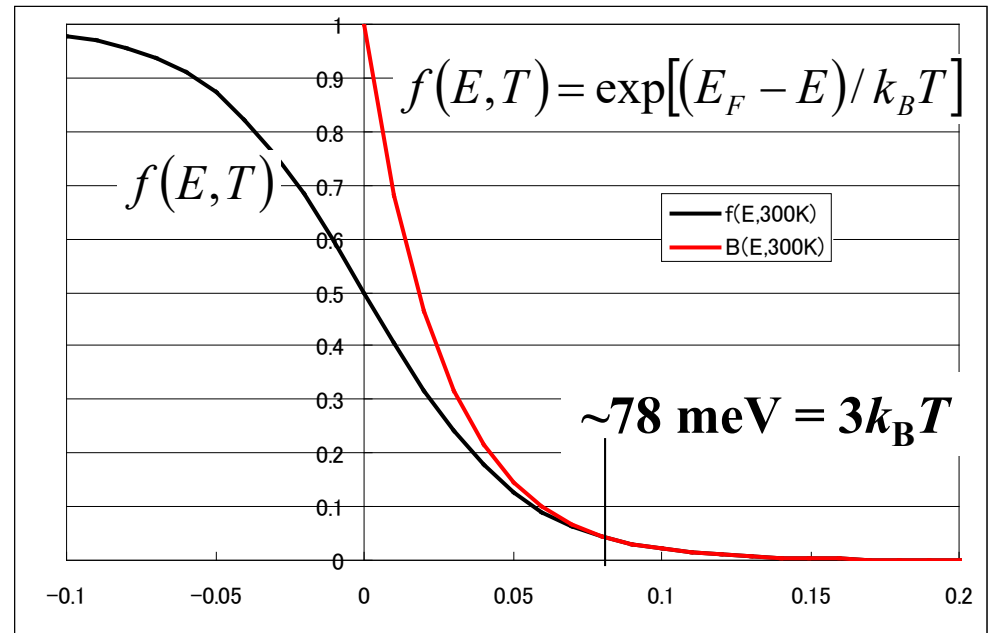
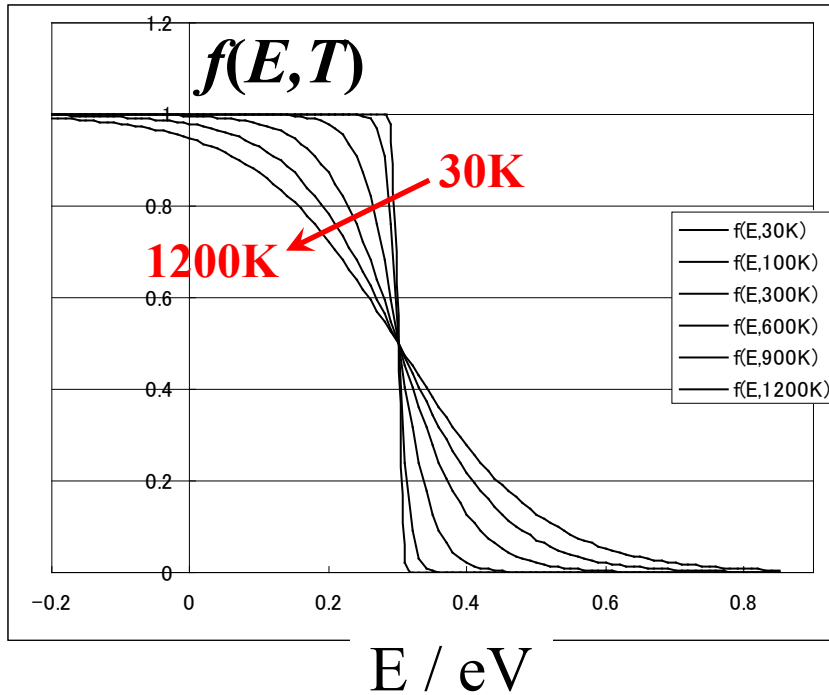
★ 金属中の電子は
熱エネルギー $k_B T \sim 26 \text{ meV} @ 300 \text{ K}$ より
はるかに大きいエネルギーをもつ



8-2図 フェルミ面



有限温度のFermi-Dirac分布関数の形



$$f(E, T) \Rightarrow 1$$

$$(E - E_F \ll k_B T)$$

$$f(E, T) = 1/2$$

$$(E = E_F)$$

$$f(E, T) = \exp[(E_F - E) / k_B T] \Rightarrow 0 \quad (E - E_F \gg k_B T)$$

$(E - E_F) / k_B T$ が大きい高温では Boltzmann 分布と同じ振る舞いをする

「非縮退電子ガス」

⇔ 「統計的に縮退した電子ガス」

金属の電子密度の計算: 注意とプログラム

問題点: $N(e)f(e)$ の積分

- ・ 積分範囲が広い $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T \sim$ 数 eV (精度は $\exp(-\alpha)$ 程度)
 - ・ 精度が重要な領域は E_F 近傍の $\alpha k_B T \sim 0.1$ eV 程度
 - ・ 数値積分では、関数が急激に変化する領域 (E_F 近傍) で被積分変数の分割幅 ΔE を細かく切る必要がある ($\alpha k_B T$ を100分割、1 meV程度)
=> 全積分領域 $E = 0 \sim E_F + \alpha k_B T$ で同じ ΔE を使うのは効率が悪い
- => **積分区間を分割する** ($0 \sim E_F - \alpha k_B T$ の区間は $N(e)$ の解析積分を使っても良い)
- ・ **精度指定・精度保証のあるライブラリを使うのが望ましい**
python の `integrate.quad` 関数で、`epsrel` 変数を指定する。

プログラム: N-integration-metal.py

実行法: `python N-integration-metal.py 300 5.0`

温度300K、 $E_F = 5.0$ eVで、異なる領域について、300回同じ数値積分する時間を計測。

精度 8桁 (`epsrel = 1e-8`)、 $\alpha = 6$ の場合:

積分範囲 300回の計算時間

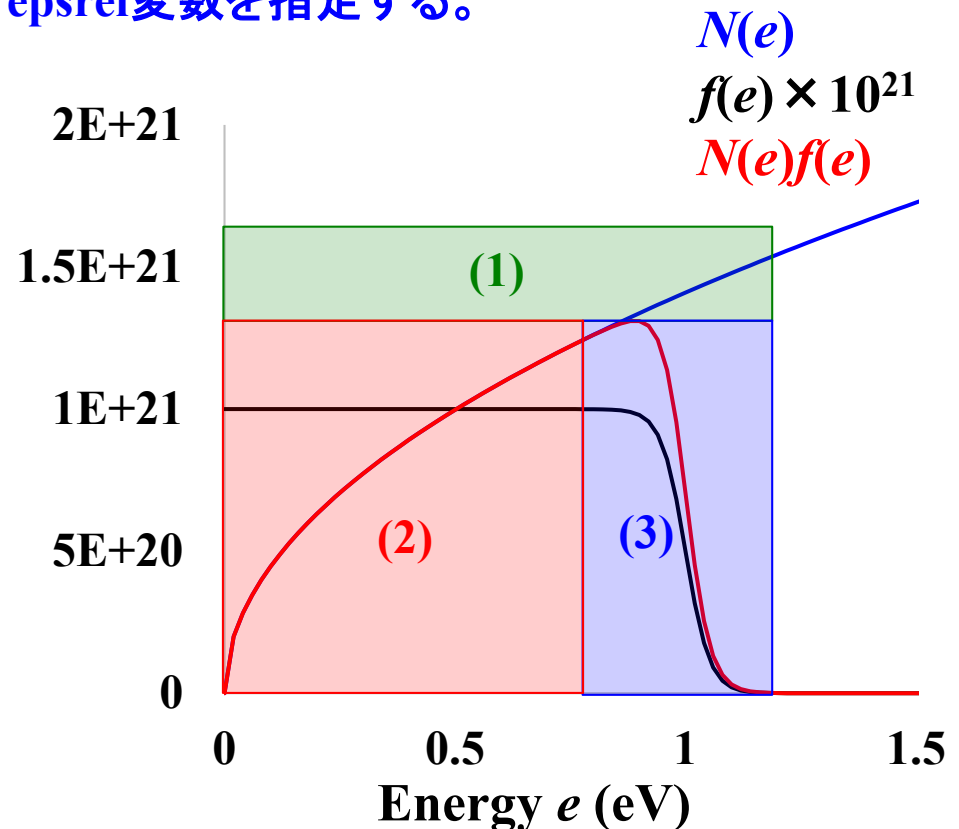
(1) $0 \sim E_F + \alpha k_B T$ 0.109 秒

(2) $0 \sim E_F - \alpha k_B T$ 0.063 秒

(3) $E_F - \alpha k_B T \sim E_F + \alpha k_B T$ 0.016 秒

分割して和を取るほうが30%ほど早い

(2) で解析積分を使えば、10倍速くなる



金属の E_F の計算: プログラム

方針: 有限温度 T における $N(e)f(e, E_F)$ を $E = 0 \sim \infty$ (実際には $E_F + \alpha k_B T$) で行い、電子密度 N に等しくなる $E_F(T)$ を求める。

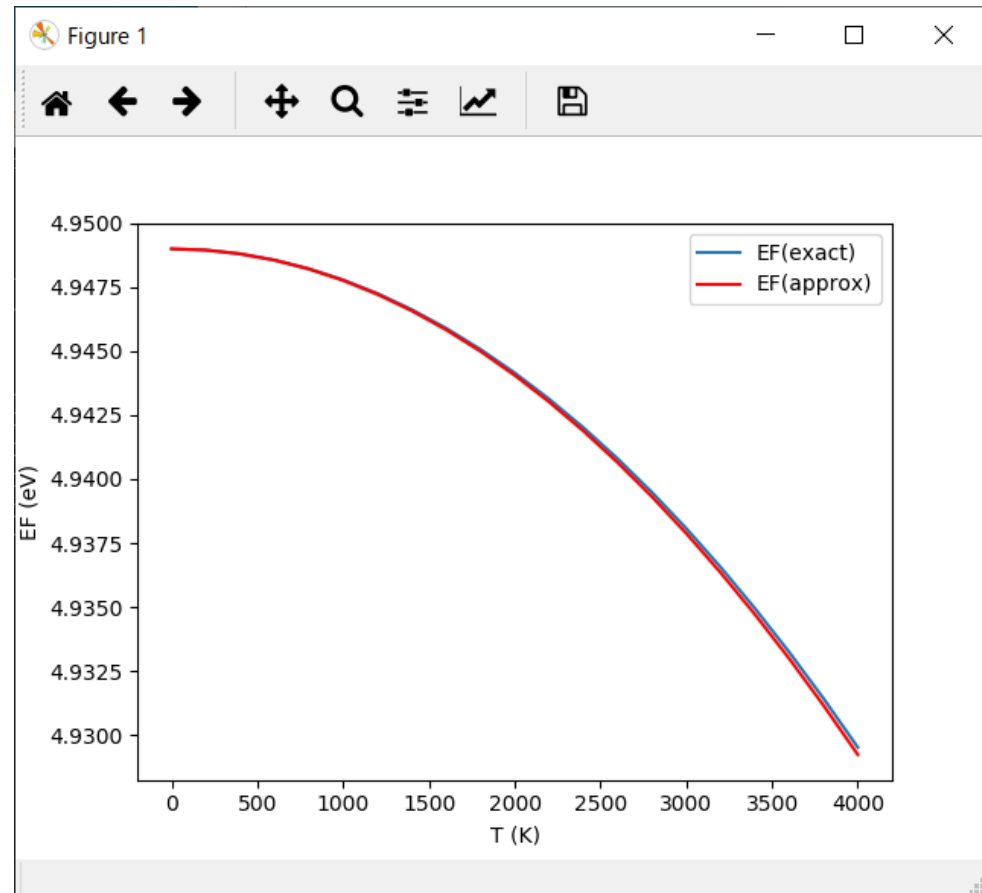
$E_F(T)$ の初期値として 0K の $E_F(0)$ を用いることで、Newton法でも安定して計算ができる。

近似式 $E_F(T) = E_F(0) - \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 N'(E_F(0)) / N(E_F(0))$ と比較する。

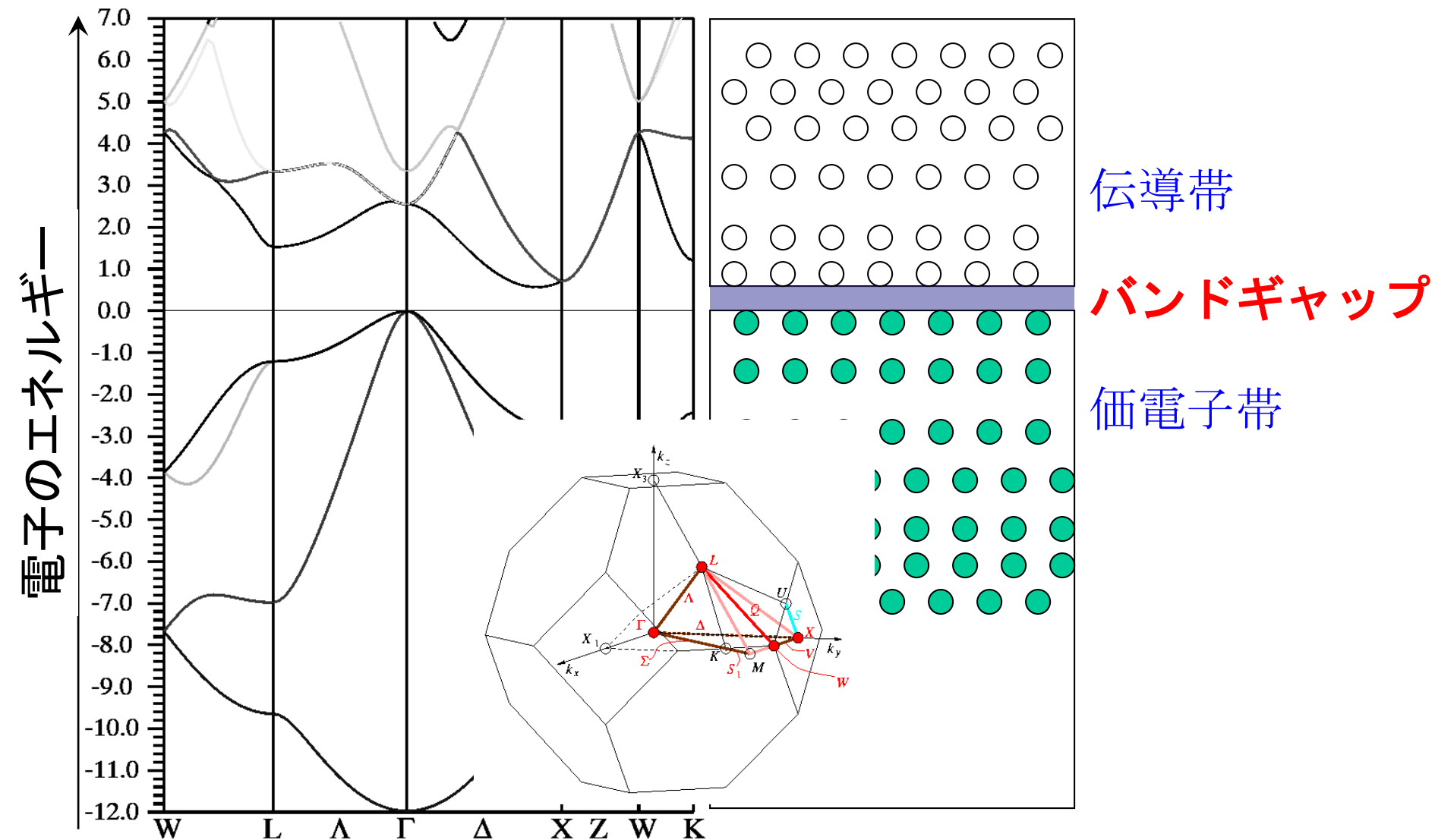
プログラム: ef-t-metal.py

実行法: python ef-t-metal.py

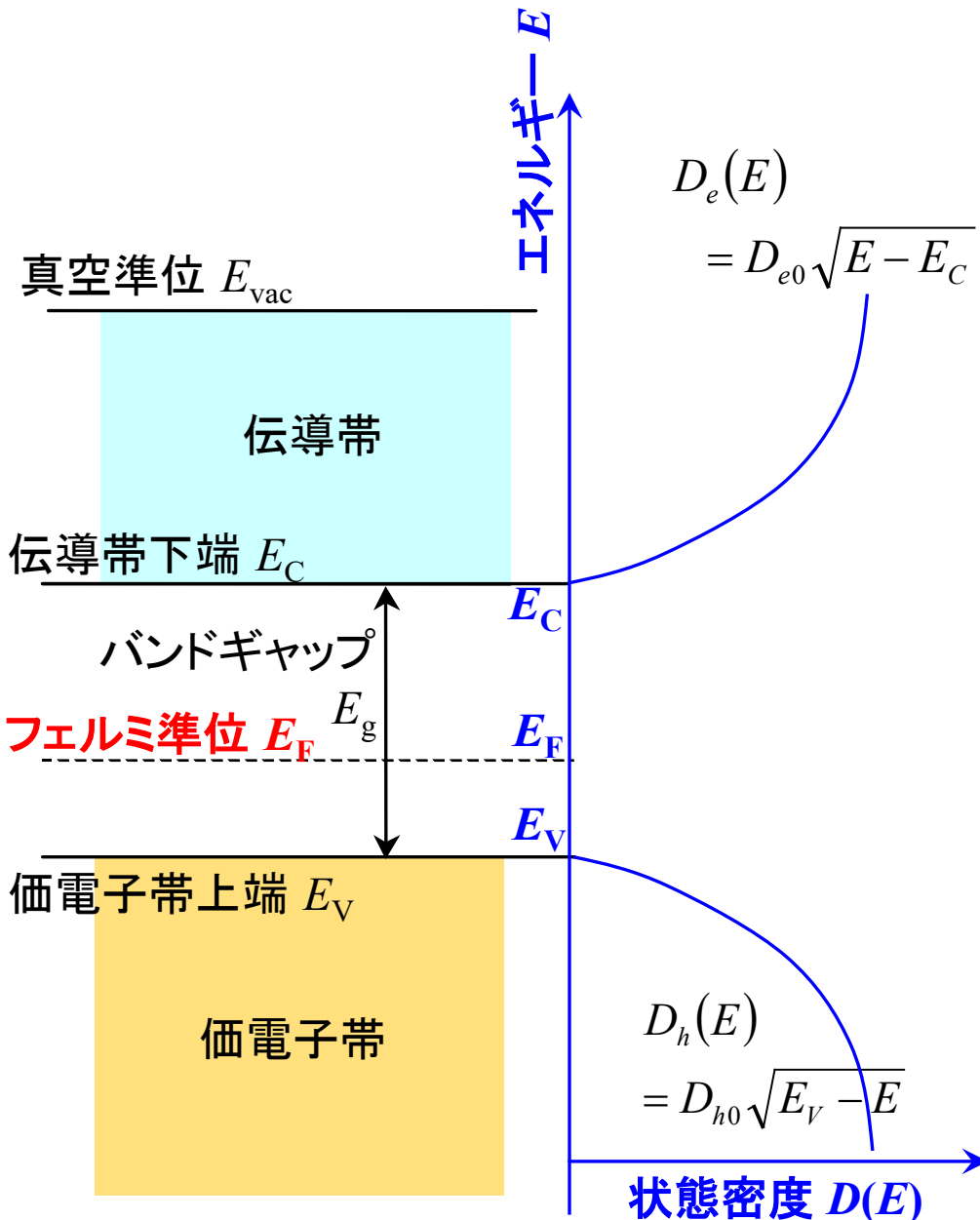
| T (K) | E_F (Newton法, eV) | E_F (近似式, eV) |
|---------|---------------------|-----------------|
| 0 | 4.948988 | 4.948988 |
| 600 | 4.948554 | 4.948544 |
| 1200 | 4.947248 | 4.947211 |
| 1800 | 4.945069 | 4.944990 |
| 2400 | 4.942013 | 4.941880 |
| 3000 | 4.938075 | 4.937882 |
| 3600 | 4.933247 | 4.932994 |
| 4000 | 4.929529 | 4.929243 |



シリコンの電子構造 (バンド構造)



半導体の電子構造



$$E(k) \sim E_0 + \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2$$

E に関する状態密度

$$D(E) = N(E)/V = \frac{2\pi(2m^*)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (9.41)$$

Fermi-Dirac分布関数

$$f(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} \quad (8.5)$$

半導体中:

原子核の総電荷 $Z = \sum Z_i$ と

総電子数 N_e

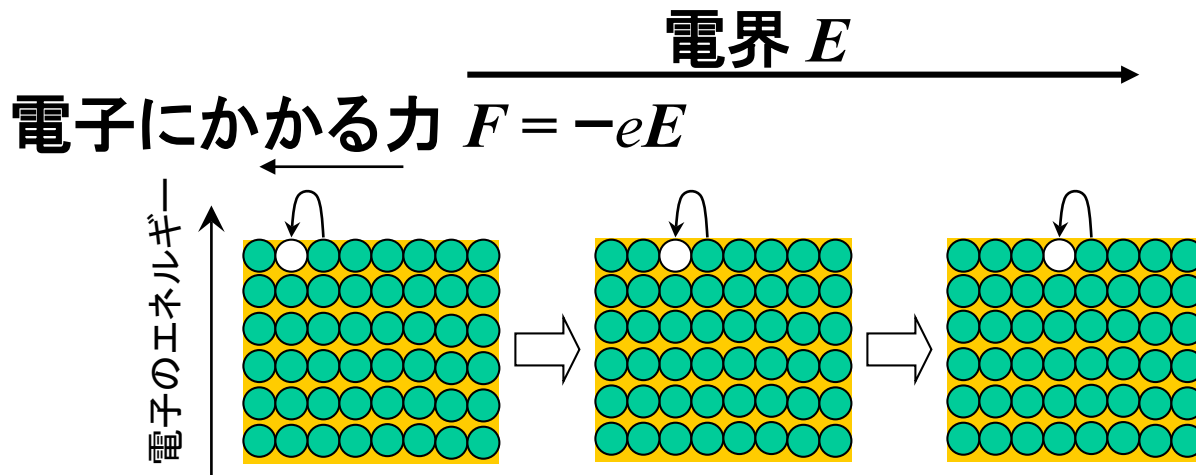
が等しく、**電荷中性条件**を満たす

- ・ 電子数の条件 (電荷中性条件)

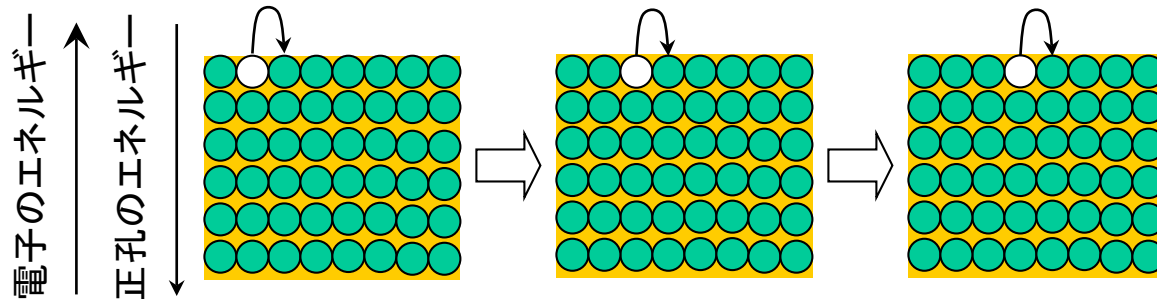
$$N_e = \int D(E) f(E) dE$$

- ・ 真性半導体では、0 Kでは価電子帯上端 E_V まで電子が詰まっている

正孔: 直観的な説明



電子の孔にかかる見かけの力 $F = +eE$



多数の電子の中に少数の”孔”があるとき、孔だけを扱う方がわかりやすい

⇒ 力と”孔”の加速の向きを合わせるため、電荷を正にする

電子と正孔: 電荷中性条件の書き換え

0 Kにおける全電子数の条件 $N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE$

有限温度における全電子数の条件 \Rightarrow 電荷中性条件に置き換える

$$N_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE$$

N_e は N_A 程度の大きな数なので、扱いにくい

$$\Rightarrow N'_e = \int_{-\infty}^{\infty} f(E)D(E)dE - N_e = 0 \text{ を基準に考える}$$

$$N'_e = \int_{-\infty}^{E_V} f(E)D_h(E)dE - \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E)dE + \int_{E_C}^{\infty} f(E)D_e(E)dE = -n_h + n_e = 0$$

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} (1 - f(E))D_h(E)dE = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E)D_h(E)dE$$

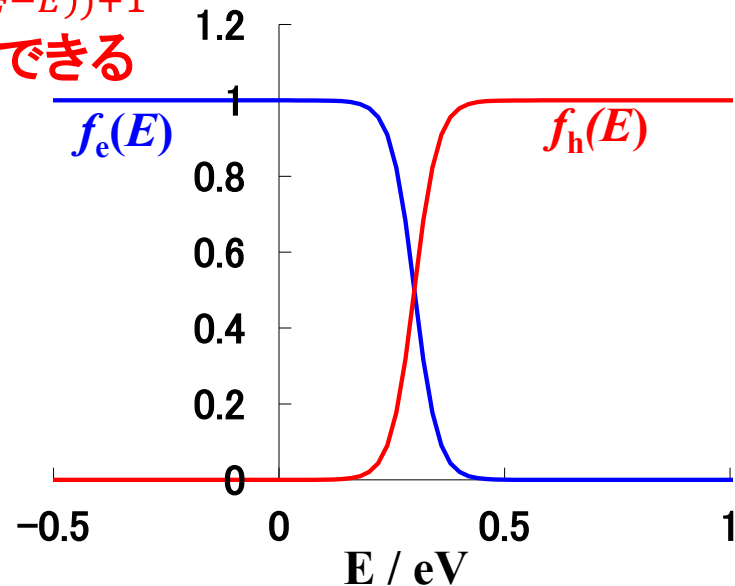
$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{\exp(\beta(E - E_F))}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

※ 正孔は電子が空いた“孔”とみなすことができる

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E)D_e(E)dE$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$N'_e = -n_h + n_e = 0 \Rightarrow n_h = n_e: \text{電荷中性条件}$$



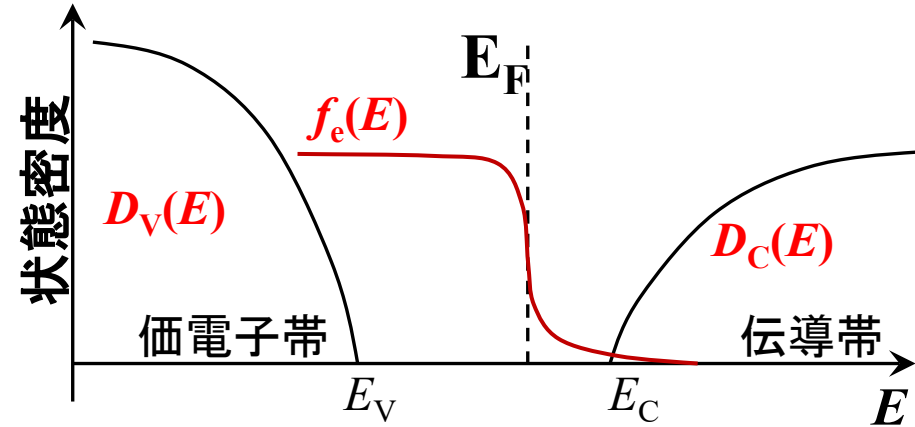
自由電子密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C} \quad (9.41)$$

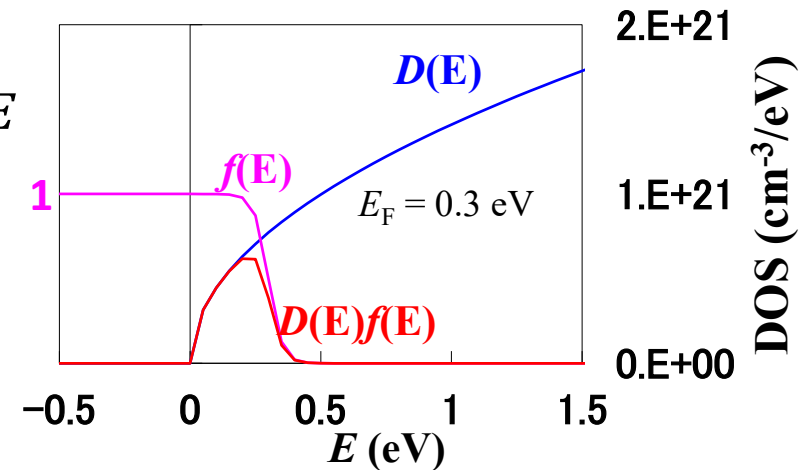
$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$n_e \sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$



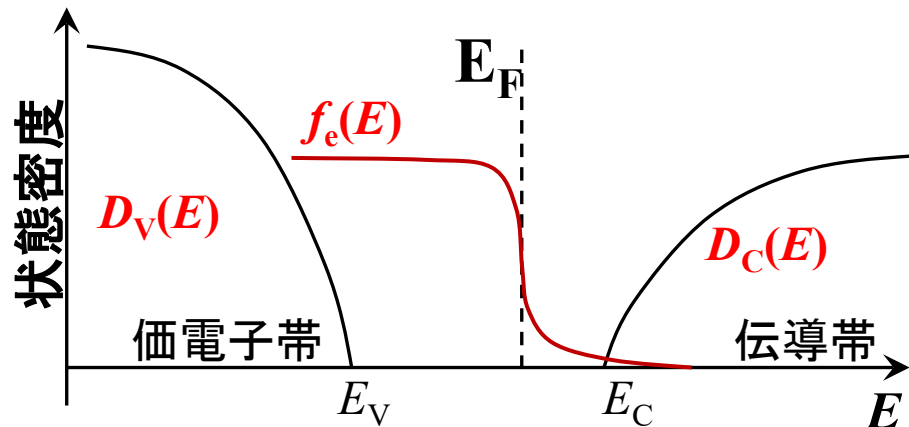
自由電子密度、自由正孔密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

$$f_e(E) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C} \quad (9.41)$$

$$D_{C0} = \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3}$$



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

$$n_e \sim \int_{E_C}^{\infty} \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - E_C} \exp(-\beta(E - E_F)) dE$$

$$= \frac{\sqrt{2} m_e^*{}^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^{\infty} \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$

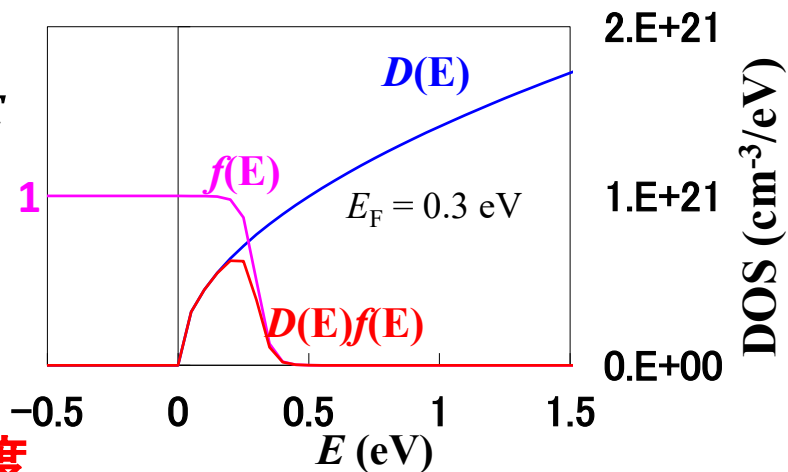
$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{伝導帯有効状態密度}$$

同様に

$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{価電子帯有効状態密度}$$



自由電子密度: 積分式の導出

$$n_e \sim \frac{\sqrt{2} m_e^{*2/3}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^\infty \sqrt{e} \exp(-\beta e) de$$

$$\sqrt{e} = x, e = x^2, de = 2x dx$$

$$\int_0^\infty \sqrt{e} \exp(-\beta e) de = \int_0^\infty 2x^2 \exp(-\beta x^2) dx$$

$$\int_0^\infty x^2 \exp(-x^2) dx = \frac{1}{4} \sqrt{\pi}$$

$$n_e \sim \frac{\sqrt{2} m_e^{*3/2}}{\pi^2 \hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)} \int_0^\infty 2x^2 \exp(-\beta x^2) dx = \frac{1}{2\pi^{3/2}} \frac{1}{\beta^{3/2}} \frac{m_e^{*3/2}}{\hbar^3} e^{-\beta(E_C - E_F)}$$

$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{伝導帯有効状態密度}$$

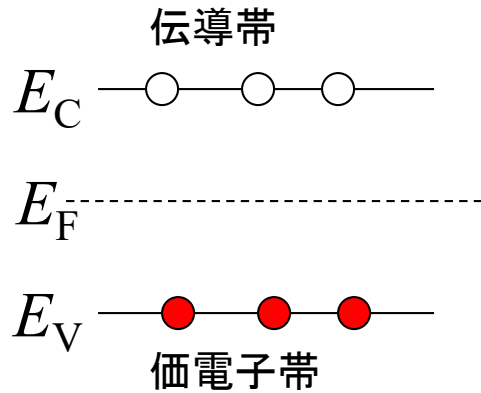
同様に

$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

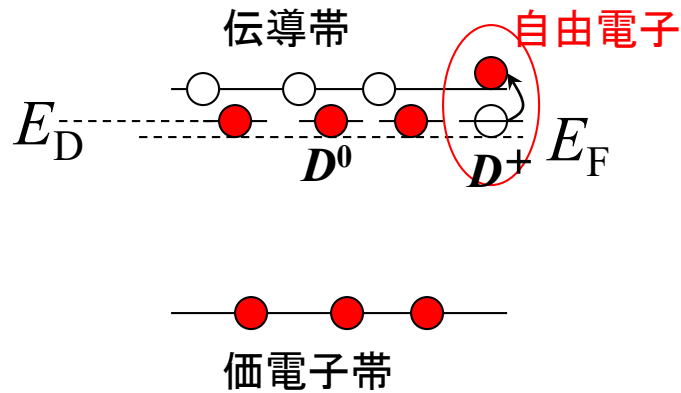
$$N_V = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad \text{価電子帯有効状態密度}$$

不純物 (ドーピング) 半導体

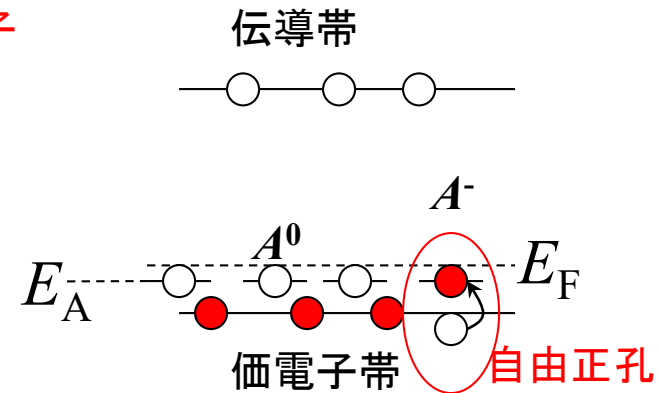
真性半導体



n型半導体



p型半導体



ドナー (donor): 電子を与える (donate) ことができる電子状態

はき出せる電子をもっている状態が電気的中性 : D^0

一部のドナーは電子をはき出してイオン化している: D^+

ドナー準位 E_D ドナー密度 N_D

アクセプター (acceptor): 電子を受け取る (accept) ことができる電子状態

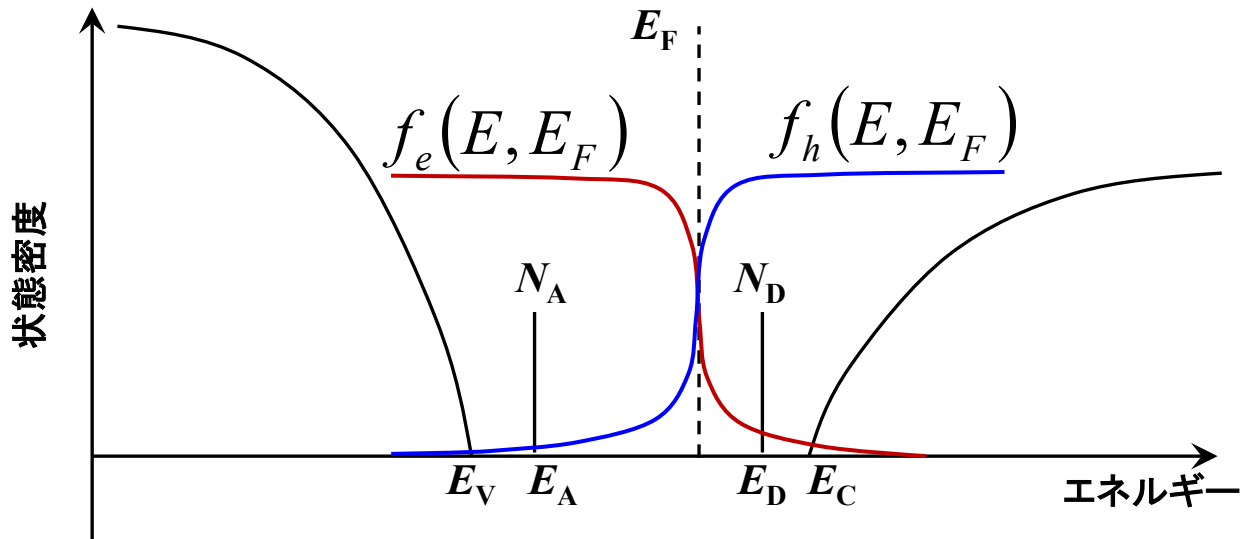
電子を受け取れる状態が電気的中性 : A^0

一部のアクセプターは電子を受け取ってイオン化している: A^-

アクセプター準位 E_A アクセプター密度 N_A

半導体の状態密度、電子、正孔

全状態密度: $D(E) = D_e(E) + D_h(E) + D_D(E) + D_A(E)$



価電子帯側

$$D_h(E) = D_{V0} \sqrt{E_V - E}$$

$$D_A(E) = N_A \delta(E - E_A)$$

$$f_h(E, E_F) = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

自由正孔密度

$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} f_h(E, E_F) D_h(E) dE$$

非縮退半導体密度

$$n_h \sim N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

イオン化アクセプター密度

$$N_A^- = N_D(1 - f_h(E_A, E_F))$$

伝導帯側

$$D_e(E) = D_{C0} \sqrt{E - E_C}$$

$$D_D(E) = N_D \delta(E - E_D)$$

$$f_e(E, E_F) = \frac{1}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1}$$

自由電子密度

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} f_e(E) D_e(E) dE$$

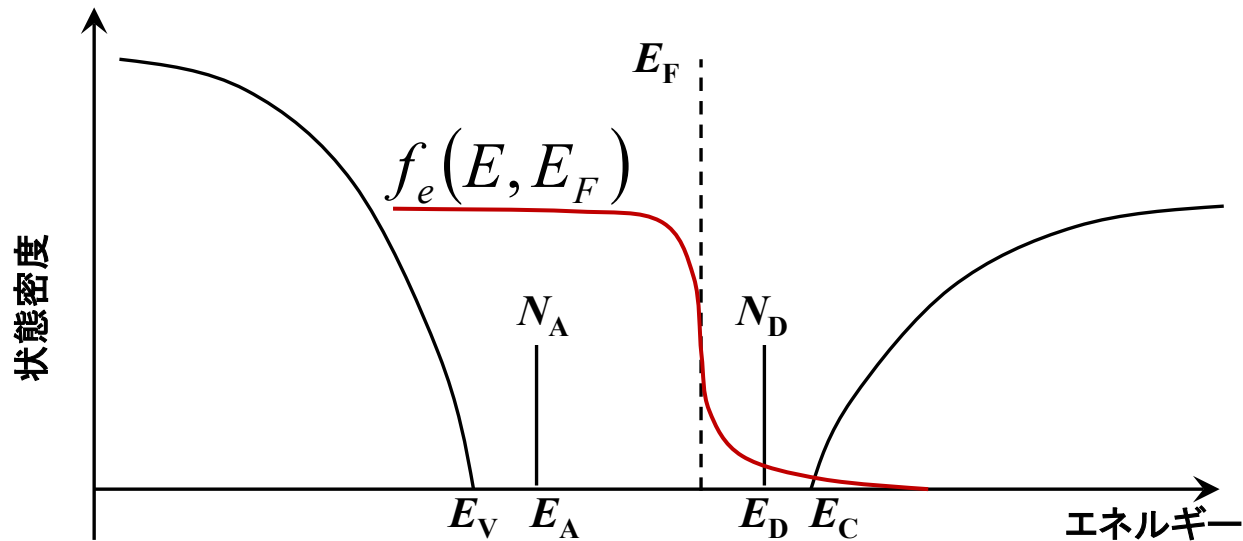
非縮退半導体密度

$$n_e \sim N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

イオン化ドナー密度

$$N_D^+ = N_D(1 - f_e(E_D, E_F))$$

ドナー準位、アクセプター準位の状態



中性ドナー密度 $N_D^0 = N_D - N_D^+$

$$N_D^0 = N_D \frac{1}{\exp(\beta(E_D - E_F)) + 1}$$

イオン化ドナー密度 N_D^+

$$\sim N_D \exp(-\beta(E_D - E_F)) \quad (\beta(E_D - E_F) \gg 1)$$

$$N_D^+ = N_D \left(1 - \frac{1}{\exp(\beta(E_D - E_F)) + 1} \right) \sim N_D (1 - \exp(-\beta(E_D - E_F))) \quad (\beta(E_D - E_F) \gg 1)$$

$$\sim N_D \exp(-\beta(E_F - E_D)) \quad (\beta(E_F - E_D) \gg 1)$$

イオン化アクセプター密度 N_A^-

$$N_A^- = N_A \frac{1}{\exp(\beta(E_A - E_F)) + 1}$$

中性アクセプター密度 $N_A^0 = N_A - N_A^-$

$$\sim N_A \exp(-\beta(E_A - E_F)) \quad (\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$N_A^0 = N_A \left(1 - \frac{1}{\exp(\beta(E_A - E_F)) + 1} \right) \sim N_A (1 - \exp(-\beta(E_A - E_F))) \quad (\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

$$\sim N_A \exp(-\beta(E_F - E_A)) \quad (\beta(E_F - E_A) \gg 1)$$

Fermi準位の求め方: 図解

$$n_e = \int_{E_C}^{\infty} D_e(E) f_e(E, E_F) dE$$

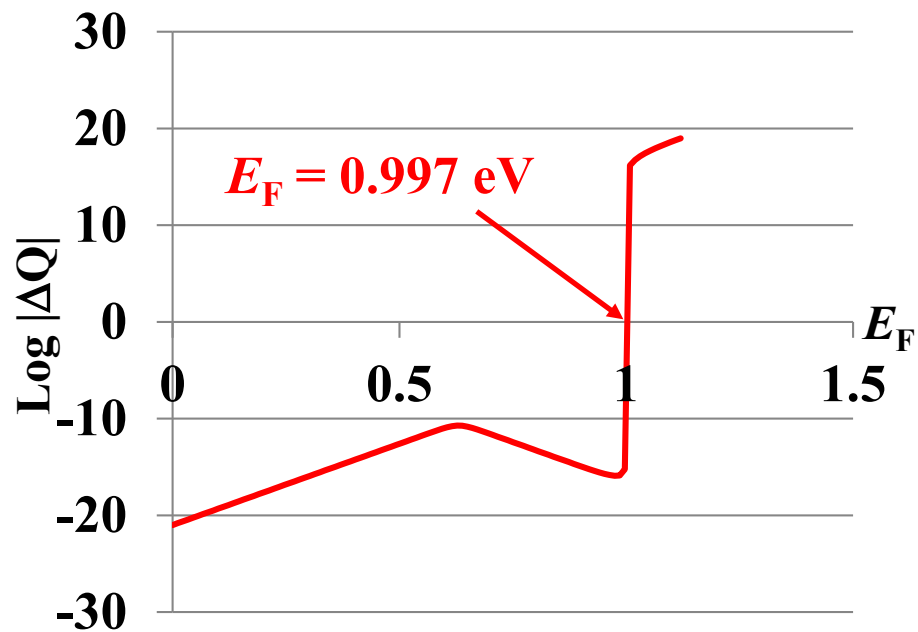
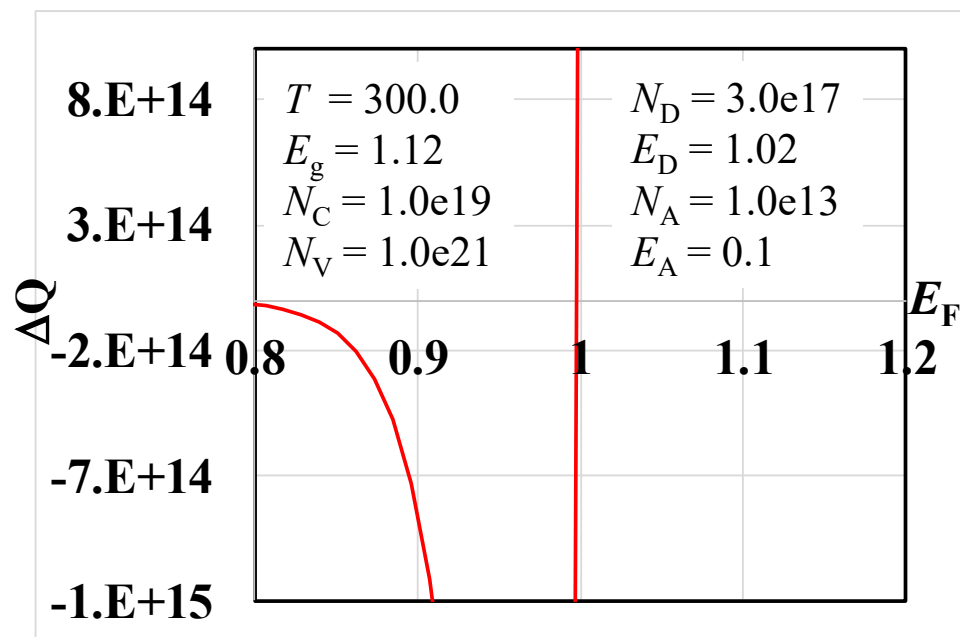
$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E) f_h(E, E_F) dE$$

$$N_D^+ = N_D [1 - f_e(E_D, E_F)]$$

$$N_A^- = N_A [1 - f_h(E_A, E_F)]$$

$$f_h(E, E_F) = 1 - f_e(E, E_F)$$

$\Delta Q = (n_e + N_A^-) - (n_h + N_D^+)$ を E_F に対してプロットし、ゼロ点を求める



Newton-Raphson法

$f(x) = 0$ の解を求める

$$f(x_0 + dx) = f(x_0) + dx f'(x_0) \sim 0$$

$$\Rightarrow x_1 = x_0 + dx = x_0 - f(x_0) / f'(x_0)$$

計算では $f'(x_0)$ を差分計算で置き換えられる

割線法 (セカント法、はさみうち法):

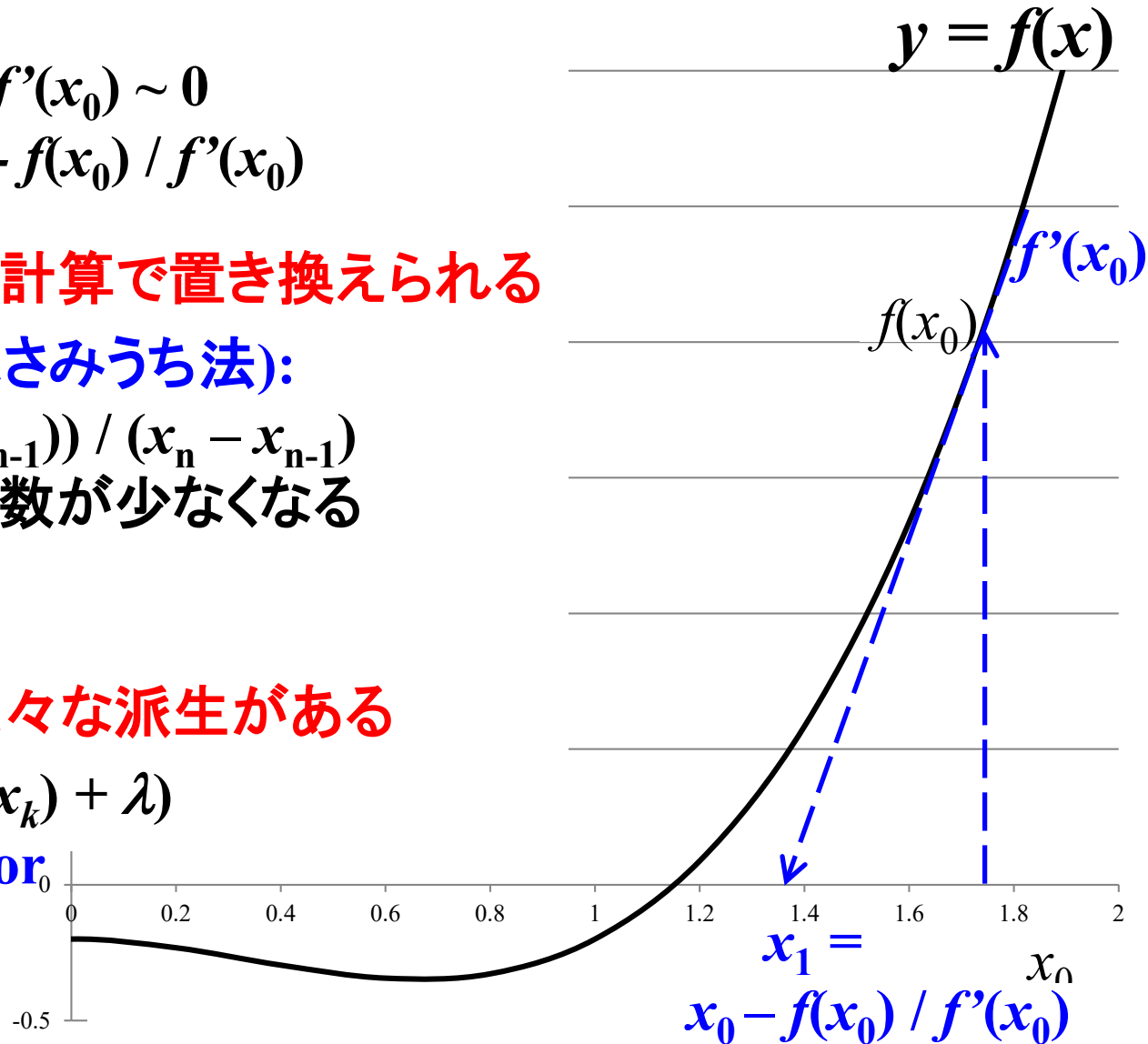
$$f'(x) = (f(x_n) - f(x_{n-1})) / (x_n - x_{n-1})$$

を使う。 $f(x)$ の計算回数が少なくなる

発散を抑える工夫で様々な派生がある

$$x_{k+1} = x_k - f(x_k) / (f'(x_k) + \lambda)$$

λ : Dumping Factor



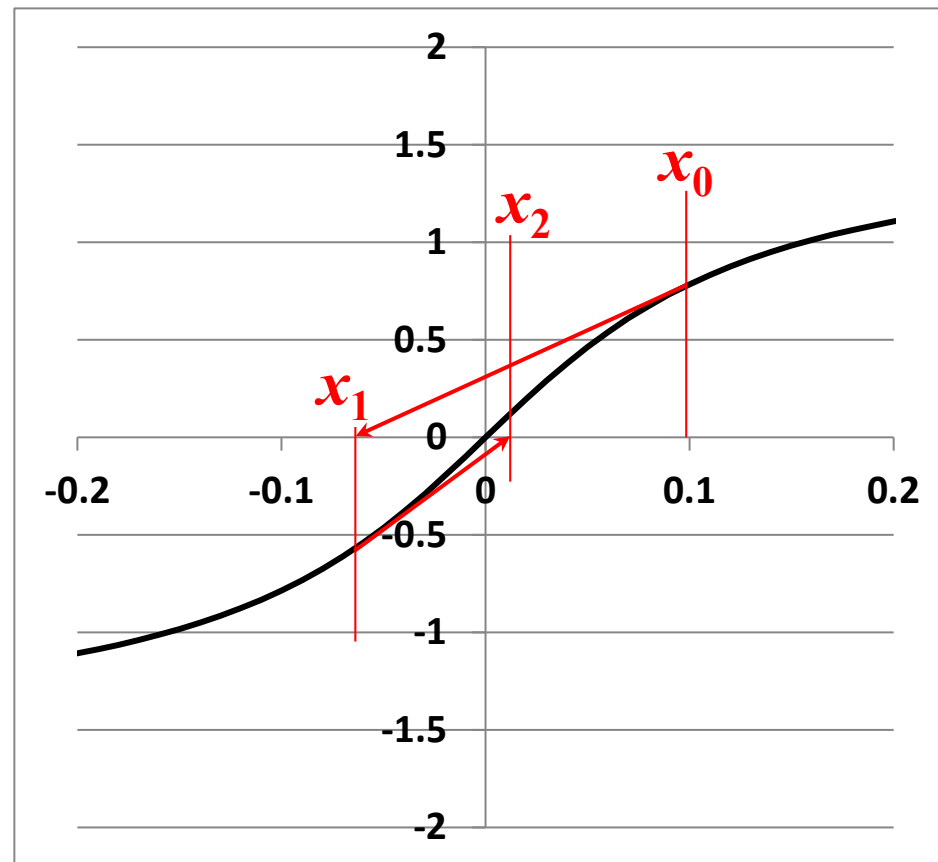
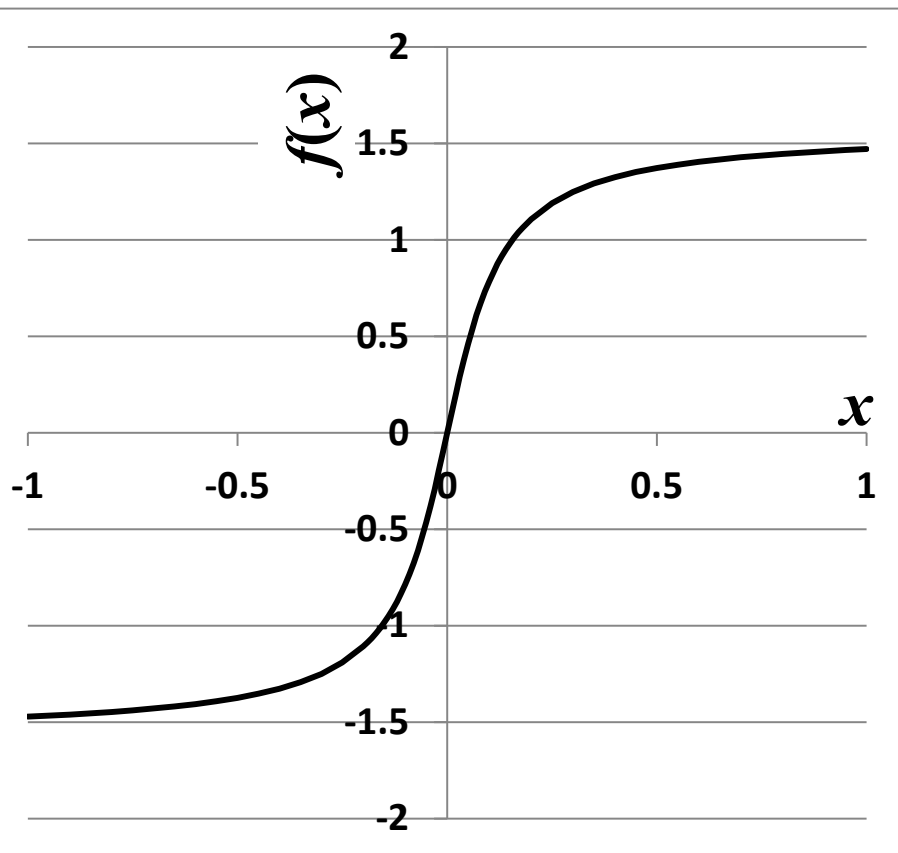
Newton法が難しい例

$$f(x) = \tan^{-1}(10x)$$

初期値 $x = 0.1$

収束する場合

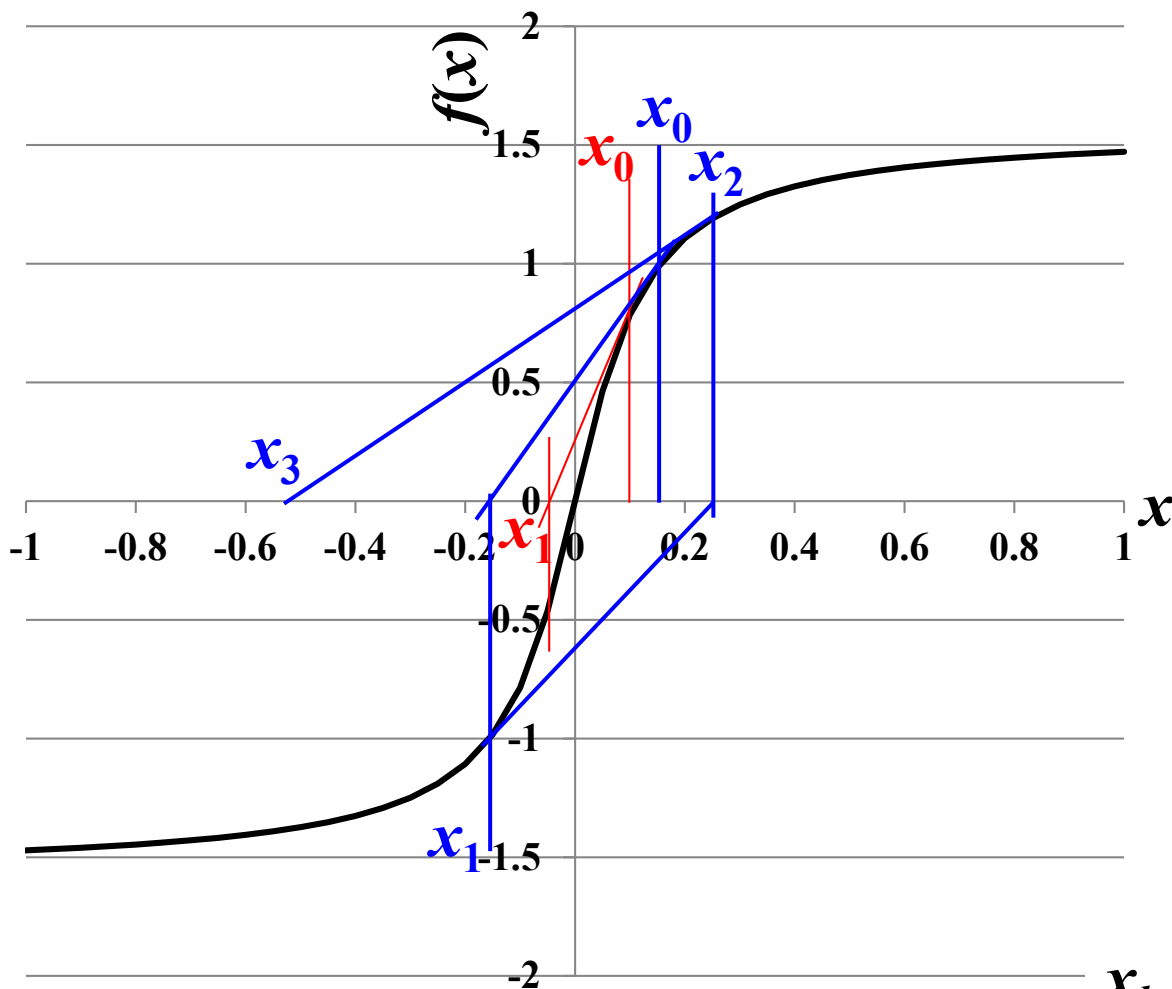
| i | x | f(x) | df/dx | dx |
|---|----------|---------|---------|---------|
| 0 | 0.1 | 0.7854 | 5 | -0.1571 |
| 1 | -0.05708 | -0.5187 | 7.54257 | 0.06877 |
| 2 | 0.011686 | 0.11633 | 9.86527 | -0.0118 |
| 3 | -0.00011 | -0.0011 | 9.99999 | 0.00011 |
| 4 | 1.15E-10 | 1.2E-09 | 10 | -1E-10 |



Newton法が難しい例

$$f(x) = \tan^{-1}(10x)$$

初期値 $x = 0.15$



発散する場合 ($\lambda = 0$)

| i | x | f(x) | df/dx | dx |
|---|----------|---------|---------|---------|
| 0 | 0.15 | 0.98279 | 3.07692 | -0.3194 |
| 1 | -0.16941 | -1.0375 | 2.58404 | 0.40152 |
| 2 | 0.232112 | 1.164 | 1.56553 | -0.7435 |
| 3 | -0.51141 | -1.3777 | 0.36827 | 3.74095 |
| 4 | 3.229546 | 1.53984 | 0.00958 | -160.76 |
| 5 | -157.529 | -1.5702 | 4E-06 | 389644 |
| 6 | 389486.7 | 1.5708 | 1.1E-12 | -1E+12 |

ダンピングファクターで
収束を安定化 ($\lambda = 1$)

| i | x | f(x) | df/dx | dx |
|---|----------|---------|---------|---------|
| 0 | 0.15 | 0.98279 | 3.07692 | -0.2411 |
| 1 | -0.09106 | -0.7387 | 5.46675 | 0.11422 |
| 2 | 0.023161 | 0.2276 | 9.49088 | -0.0217 |
| 3 | 0.001466 | 0.01466 | 9.99785 | -0.0013 |
| 4 | 0.000133 | 0.00133 | 9.99998 | -0.0001 |
| 5 | 1.21E-05 | 0.00012 | 10 | -1E-05 |
| 6 | 1.1E-06 | 1.1E-05 | 10 | -1E-06 |
| 7 | 1E-07 | 1E-06 | 10 | -9E-08 |
| 8 | 9.09E-09 | 9.1E-08 | 10 | -8E-09 |
| 9 | 8.27E-10 | 8.3E-09 | 10 | -8E-10 |

$$x_{k+1} = x_k - f(x_k) / (f'(x_k) + \lambda)$$

λ : Damping Factor

Fermi準位の計算: プログラム

$\Delta Q(E_F) = (n_e + N_A^-) - (n_h + N_D^+) = 0$ を満たす E_F を求める。

Newton法は発散しやすい \Rightarrow 二分法を使う

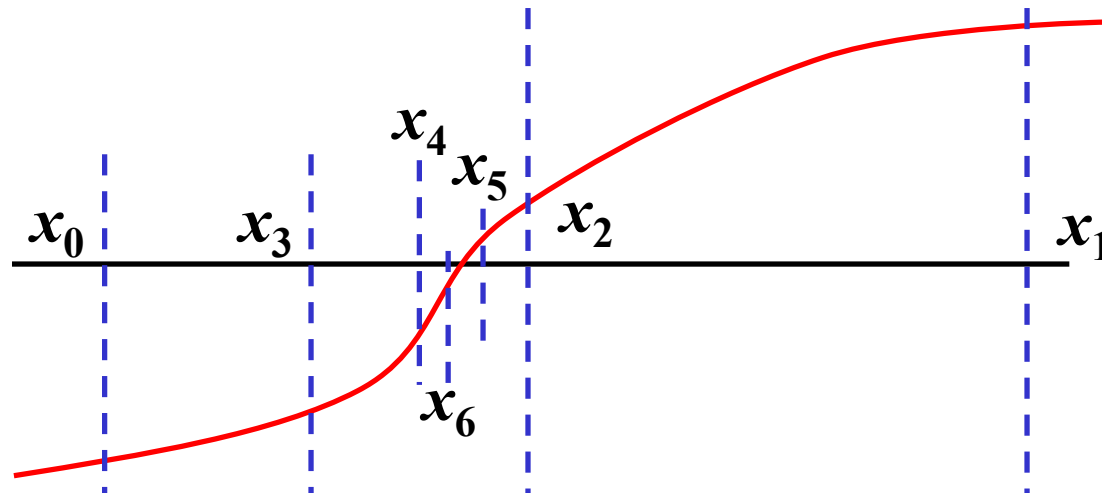
数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

原理: $f(x)$ が単調関数であれば、解 x は $f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$

(あるいは $f(x_0) > 0$ かつ $f(x_1) < 0$) を満たす区間 $[x_0, x_1]$ に1つ存在する。

手順: $f(x_0) < 0$ かつ $f(x_1) > 0$ の場合を考える ($f(x_0) \cdot f(x_1) < 0$ で判断)。

1. $x_2 = (x_0 + x_1) / 2.0$
2. $f(x_2) > 0$ ($f(x_0) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_1 を x_2 で置き換える
 $f(x_2) < 0$ ($f(x_1) \cdot f(x_2) < 0$) であれば、 x_0 を x_2 で置き換える
3. $|x_1 - x_0|, |f(x_1) - f(x_0)|$ が必要な精度以下になったら、
解を x_2 にして反復終了
4. 1. に戻って反復



Fermi準位の計算: プログラム

プログラム: EF-T-semiconductor.py

使用法: python EF-T-semiconductor.py EA NA ED ND Ec Nv Nc

使用例: python EF-T-semiconductor.py 0.05 1.0e15 0.95 1.0e16 1.0 1.2e19 2.1e18

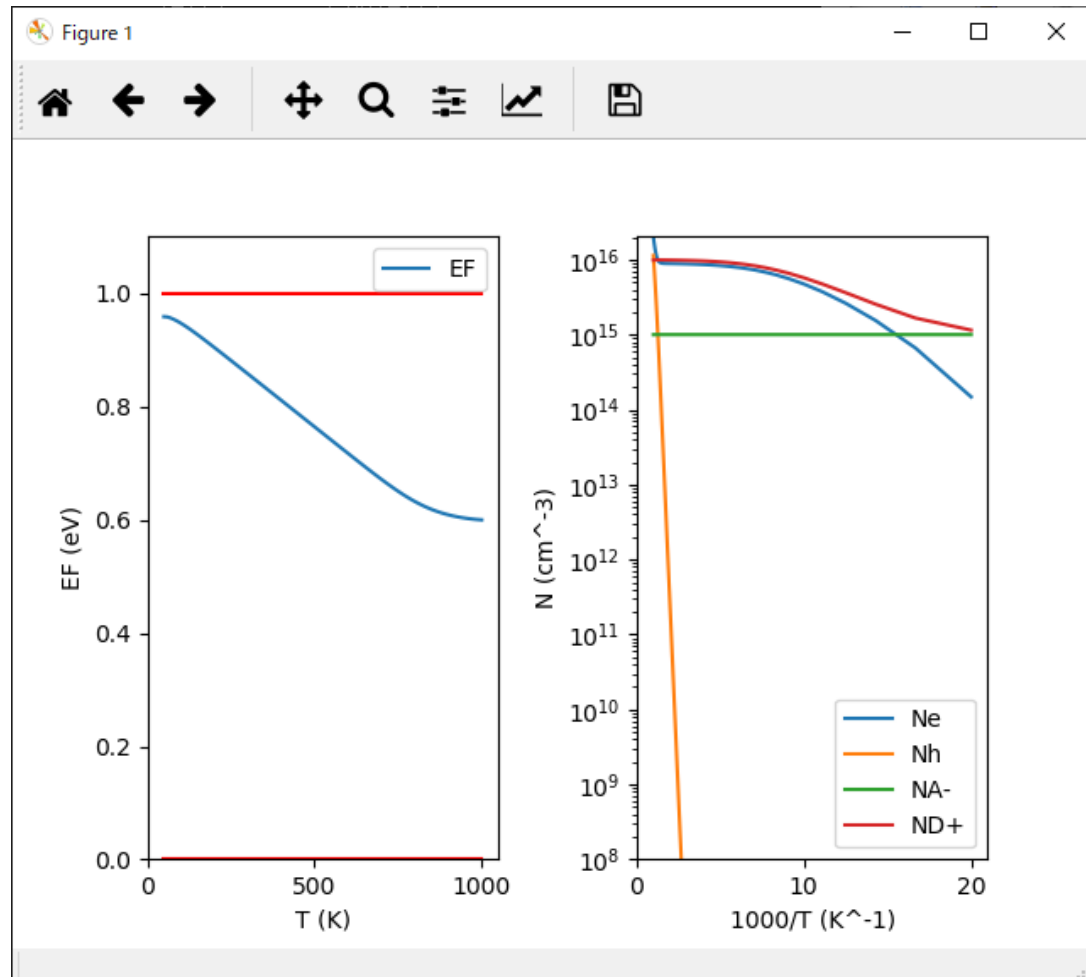
$E_c = 0, E_v = 1.0$ eV (= バンドギャップ)

$E_A = 0.05$ eV, $N_A = 10^{15}$ cm⁻³,

$E_D = 0.95$ eV, $N_D = 10^{16}$ cm⁻³

$N_c = 1.2 \times 10^{19}$ cm⁻³

$N_v = 2.1 \times 10^{18}$ cm⁻³



Fermiエネルギーの温度依存性

真性半導体 $N_D = N_A = 0$

電荷中性条件 $n_e = n_h$

$$N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{k_B T}{2} \log \left(\frac{N_V}{N_C} \right)$$

$$n_e = n_h = \sqrt{N_V N_C} \exp \left(-\frac{E_C - E_V}{2k_B T} \right) = \sqrt{N_V N_C} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right)$$

N型半導体 $n_h \sim 0, N_A = 0$

電荷中性条件

$$n_e = N_D^+ \sim N_D \exp(-\beta(E_F - E_D))$$

$$(\beta(E_F - E_D) \gg 1)$$

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{k_B T}{2} \log \left(\frac{N_D}{N_C} \right)$$

$$n_e = \sqrt{N_C N_D} \exp \left(-\frac{E_C - E_D}{2k_B T} \right)$$

P型半導体 $n_e \sim 0, N_D = 0$

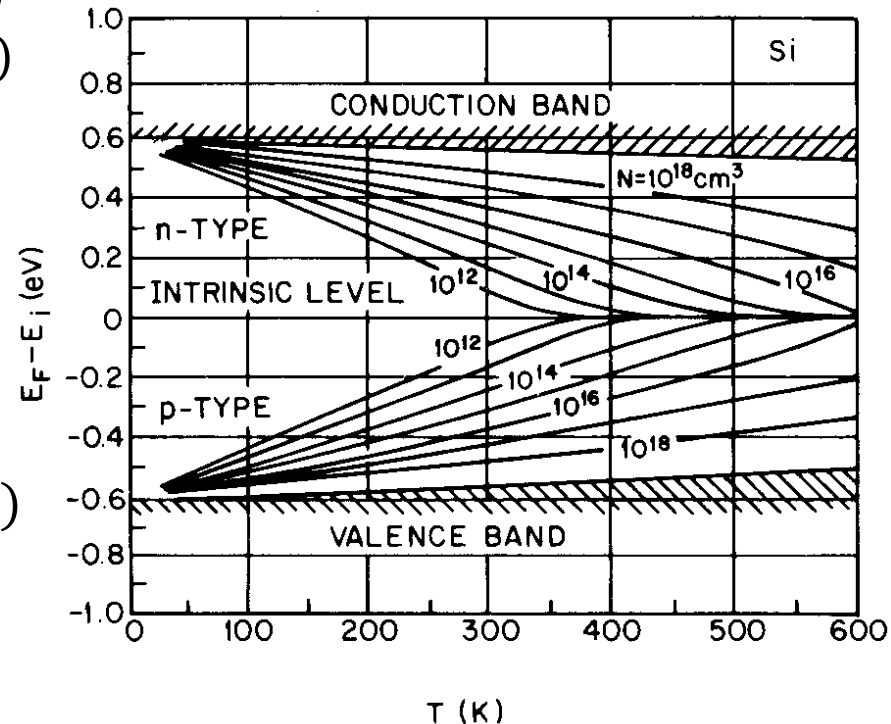
電荷中性条件

$$n_h = N_A^- \sim N_A \exp(-\beta(E_A - E_F))$$

$$(\beta(E_A - E_F) \gg 1)$$

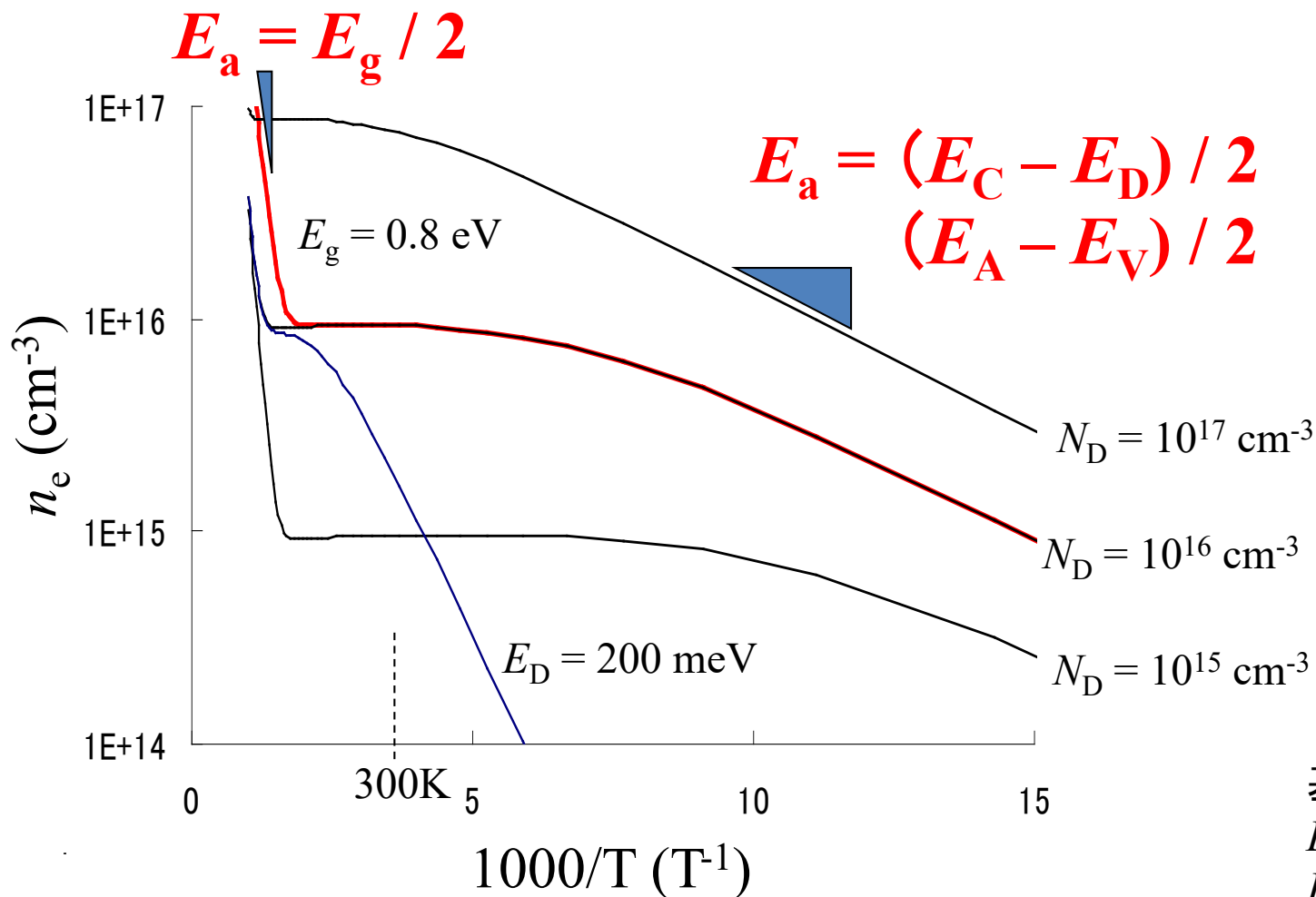
$$E_F = \frac{E_V + E_A}{2} - \frac{k_B T}{2} \log \left(\frac{N_A}{N_V} \right)$$

$$n_h = \sqrt{N_V N_A} \exp \left(-\frac{E_A - E_V}{2k_B T} \right)$$



キャリア密度の温度依存性とドナー準位

真性領域 – 出払い領域 – 不純物領域



基本パラメータ

$$E_g = 1.12 \text{ eV}$$

$$E_D = 45 \text{ meV}$$

$$N_D = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$