

講義資料

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

統計力学 (C)

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

講義予定 火・金 16:15~17:55

- 第01回 10/2 熱力学第一法則 (松石)
- 第02回 10/6 熱力学第二法則、熱力学関数 (松石)
- 第03回 10/13 気体分子運動論 (松石)
- 第04回 10/16 古典統計力学の基礎 I (気体分子運動論とMaxwell-Boltzmann分布) (松石)
- 第05回 10/20 古典統計力学の基礎 II
(微視的状态の数、エルゴード仮説、Boltzmann分布) (松石)
- 第06回 10/23 カノニカル分布とグランドカノニカル分布 (松石)
- 第07回 10/27 量子統計力学の基礎 I (Fermi-Dirac分布、Bose-Einstein分布) (神谷)
- 第08回 10/30 量子統計力学の基礎 II (正準分布)
理想Bose気体、固体の比熱 (Einsteinの比熱式) (神谷)
- 第09回 11/6 休講
- 第10回 11/10 理想Bose気体、固体の比熱 (Debyeの比熱式)、光子と黒体放射 (神谷)
- 第11回 11/13 理想Fermi気体、金属中の電子 (神谷)
- 第12回 11/17 半導体中の電子、Fermi準位、真性半導体 (神谷)
- 第13回 11/20 半導体中の電子、Fermi準位、ドーピング
スピン系の磁化率 (神谷)
- 第14回 11/24 Bose-Einstein凝縮
アンケート回答 (神谷)
- 第15回 12/1 試験 (Zoom、資料持ち込み可。15:15までにZoomに入室すること)

出題範囲

- ・ 出題範囲は基本的に教科書の範囲
ただし、Einsteinモデル+量子統計の比熱、電子の磁化率は含む
- ・ 基本的な考え方の理解を重視
- ~~・ 数式展開を暗記しないといけない問題は出さない。~~
- ・ 基本的な考え方に必要な数式、たとえば
 W 、Stirlingの式、Boltzmannの原理、統計分布関数の形と使い方は出題範囲。
- ~~・ 公式を覚えていないとわからない(不定)積分などは試験問題中で与える~~
- ・ 統計力学の応用での出題範囲
 - * Bose粒子、Fermi粒子、古典粒子の統計分布関数の関数系、グラフ、特徴
 - * 分子の運動(並進、回転、振動)
 - * 固体の比熱(古典統計、等分配則、Einsteinモデル、Debyeモデル)
 - * 金属中の電子 (Fermi波数/エネルギー、電子比熱)
 - * 極性分子の分極率、スピン系の磁化率 (2準位系、多準位系)

授業アンケート

- * 今日は周知のみ
- * アンケートの回答は、次回11/24の講義の終わりに時間をとります
- * 必ずしも11/24の講義中に回答する必要はありません。
最後の講義（試験）12/1までに回答するよう、お願いします。

https://www.ks-fdcenter.net/fmane_titech/Ans?ms=t&id=titech&cd=764t3avT

から、統計力学(C)前半、後半の全体について回答。

課題 (11/17)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 Boltzmann近似が成立するとして、問(i)に答えよ。
室温の熱エネルギー $k_B T = 0.025$ eV とする。

x	10^2	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}
$\ln(x)$	5	0	-7	-14	20

(i) 代表的な半導体であるSiの物性値を次の値とし、キャリア密度 n_e が $10^{10} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の時の300Kにおけるフェルミエネルギー $E_C - E_F$ (E_C は伝導帯端のエネルギー) のグラフを描け。伝導帯有効状態密度は $N_C = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする。

課題解答 (11/17)

問題1 Boltzmann近似が成立するとして、以下の値を用いて、問(i), (ii) に答えよ。
室温の熱エネルギー $k_B T = 0.025 \text{ eV}$ $\exp(-2) \sim 0.1$

x	10^2	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-9}
$\ln(x)$	5	0	-7	-14	20

(i) 代表的な半導体であるSiの物性値を次の値とし、キャリア密度 n_e が $10^{10} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の時の300Kにおけるフェルミエネルギー $E_C - E_F$ (E_C は伝導帯端のエネルギー) のグラフを描け。伝導帯有効状態密度は $N_C = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ とする。

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

$$E_C - E_F = -k_B T \log(n_e/N_C) = -25 \log(n_e/10^{19}) \text{ [meV]}$$

(a) $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$

$$E_C - E_F = -25 \log(10^{-9}) = 500 \text{ meV} \quad (\text{精確な計算値 } 540 \text{ meV})$$

(b) $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ $E_C - E_F = 180 \text{ meV}$ (180 meV)

(c) $n_e = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ $E_C - E_F = 0 \text{ meV}$ (0 meV)

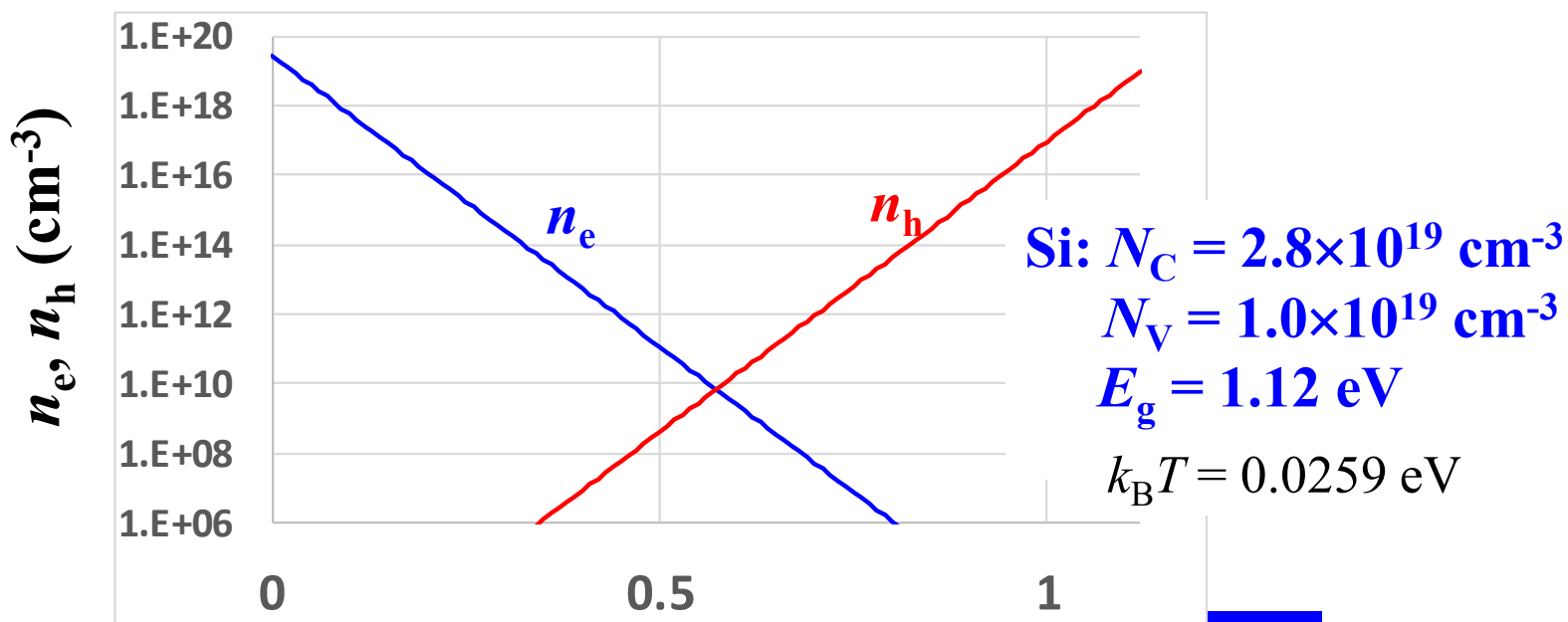
(d) $n_e = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ $E_C - E_F = -130 \text{ meV}$ (-120 meV)

Fermi準位

$-\beta(E_F - E_D) \gg 1$ の場合 (Boltzman近似)

電荷中性条件 $n_e = N_D^+$

$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) \Rightarrow E_C - E_F = -k_B T \log(n_e/N_C)$ で E_F が計算できる



$$E_C - E_F = E_g - (E_V - E_F) \text{ (eV)}$$

課題 (11/20)

- 講義時間内 (~17:55) に解き、できたところまでを 18:25までに OCWi より提出せよ。
- 手書きが要求される問題は、写真を撮って提出してもよい。
- 電子ファイルで提出できる場合は、なるべく MS-Word、Excel、PowerPoint、PDFファイルで提出すること。
- 解答ページには、学籍番号と氏名を書くこと

問題1 $\sum_{i=0}^{\infty} x^i = \frac{1}{1-x}$ を証明せよ。ただし、 $|x| < 1$ とする。

問題2 $\sum_{i=-J}^J x^i$ の和を計算し、指数関数、四則計算で表される簡単な式で表せ。

正準集団のまとめ

小正準集団: N, E 一定の状態が出現する確率 $p(E)$ は等しい

等重率の原理

$$p(E, N) = 1 / W(E, N) \quad W(E, N): \{E, N\} \text{ をとる状態の数 (配置数)}$$

$$S = k_B \ln W(E, N) \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

正準集団: N, T 一定 (外系とエネルギーのやり取りがある)

外系を合わせて全エネルギーが一定になる条件から指数分布が発生

$$p(E, T) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$$

大正準集団: μ, T 一定 (外系とエネルギー、粒子のやり取りがある)

外系を合わせて全粒子数が一定になる条件から指数分布が発生

$$p(\mu, T) \propto \exp\left(\frac{n\mu - E}{k_B T}\right)$$

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

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

(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

$$\text{大正準分布 } f(E, N) = \exp\left(-\frac{E-N\mu}{k_B T}\right)$$

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

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

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

分布関数から物理量を求める方法

1. 全粒子数 $\Rightarrow \mu$ を決定

$$N = \sum_i f(E_i) = \int f(E) \mathbf{drdp} = \int \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

2. 全エネルギーを計算

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

3a. 統計平均として物理量 P を導出

$$P = \sum_i \langle \Psi_i | P | \Psi_i \rangle f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \cdot f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \mathbf{drdp} = \int P(E) \mathbf{D}(E) f(E) dE$$

3b. 分配関数の微分として物理量を導出

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

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

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

3c. 自由エネルギーの微分として物理量を導出

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

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

状態密度 $D(E)$, $g(E)$, $Z(E)$

基本: 分布関数を使って物理量 P の統計平均を直接導出する

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (6.8)$$

(量子統計力学では) 分布関数はエネルギー E の関数で与えられるので、 E における状態の数 **状態密度** $D(E)$ を使ったほうが簡単に計算できる

$$N(E) = D(E) f(E)$$

$$P \text{ の統計平均 } \langle P \rangle = \sum_i P_i f(E_i) = \int P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \int P(E) D(E) f(E) dE$$

$$\text{自由電子} : D(E) = (2S + 1)V \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E} \quad (8.31)$$

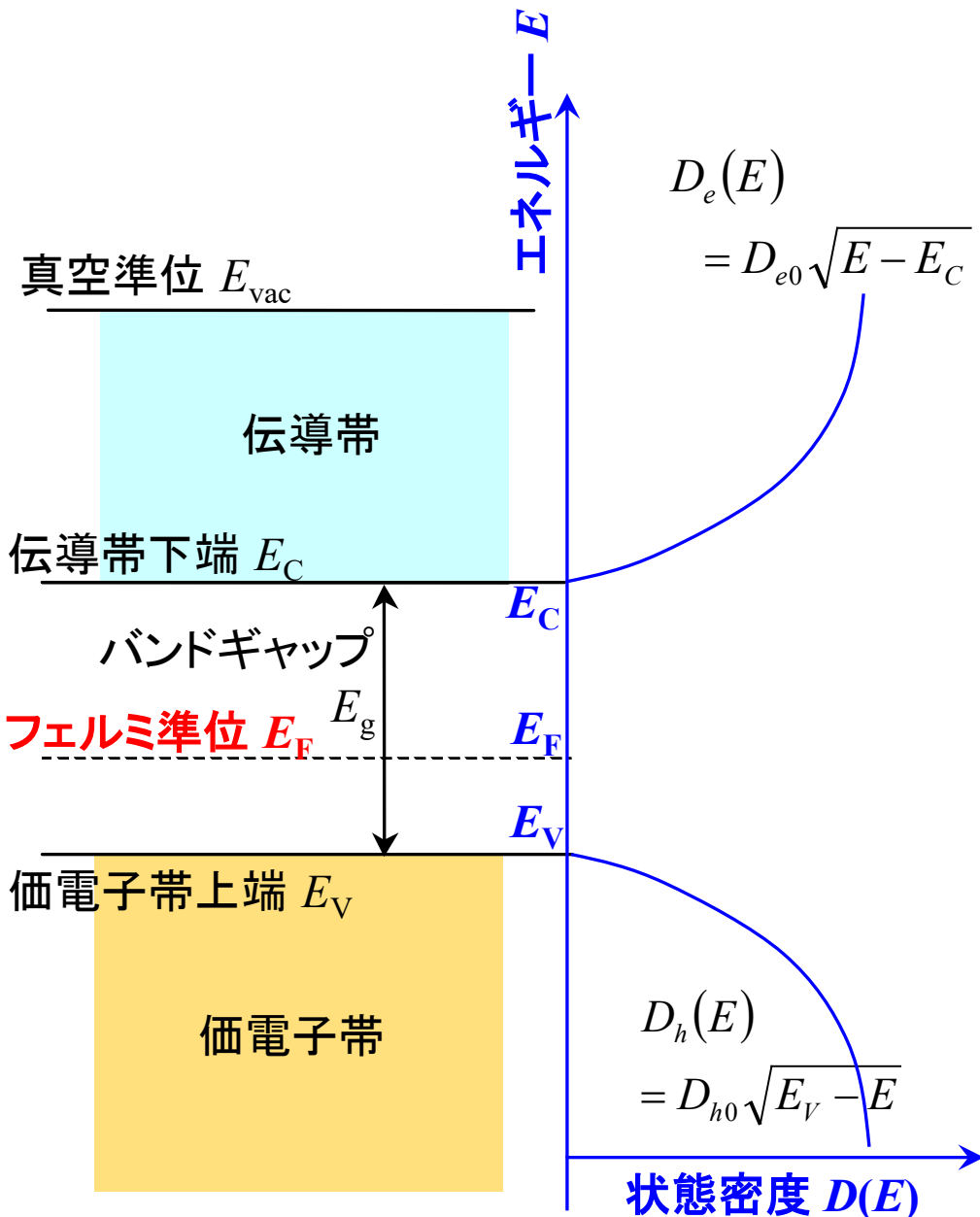
$$\text{自由フォノン} : g(\omega) = \frac{9N}{\omega_D^2} \omega^2 \quad (\omega < \omega_D) \quad (9.9)$$

$$\text{光子} : Z(\nu) = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2$$

Fermi-Dirac統計の応用: 理想フェルミ気体

半導体中の電子

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

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

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

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

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

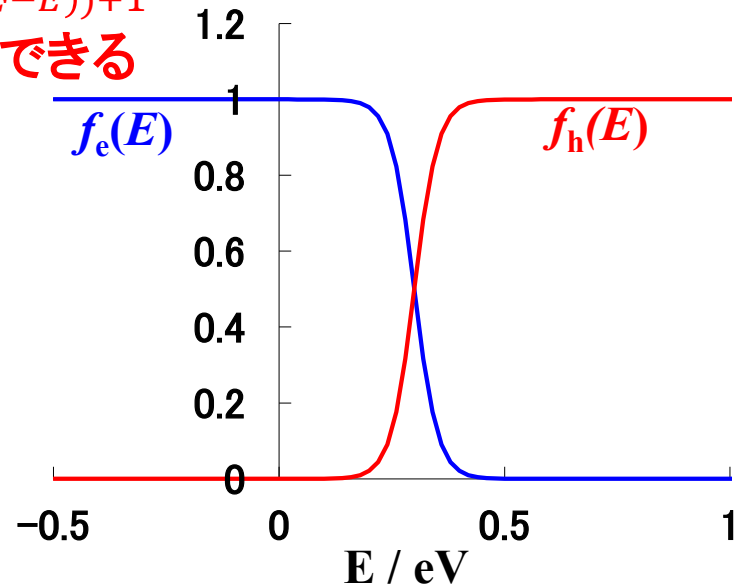
$$f_h(E) = 1 - f(E) = \frac{\exp(\beta(E - E_F))}{\exp(\beta(E - E_F)) + 1} = \frac{1}{\exp(\beta(E_F - E)) + 1}$$

※ 正孔は電子が空いた“孔”とみなすことができる

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

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

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



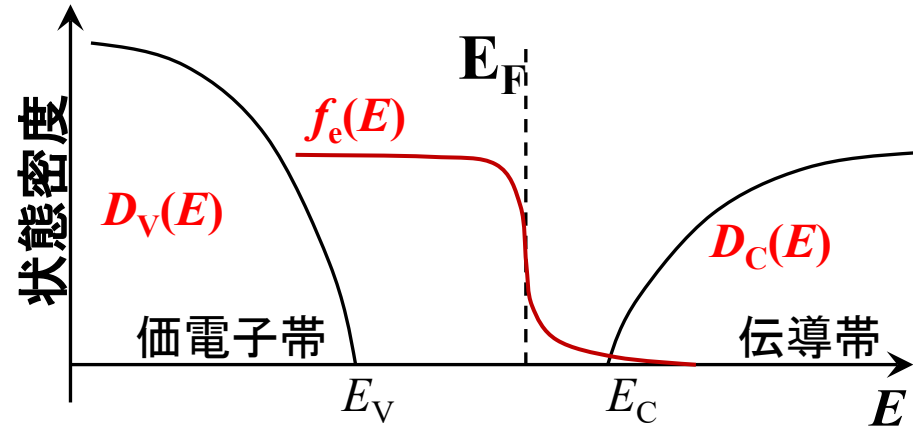
自由電子密度、自由正孔密度

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

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

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

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



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$ では

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

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

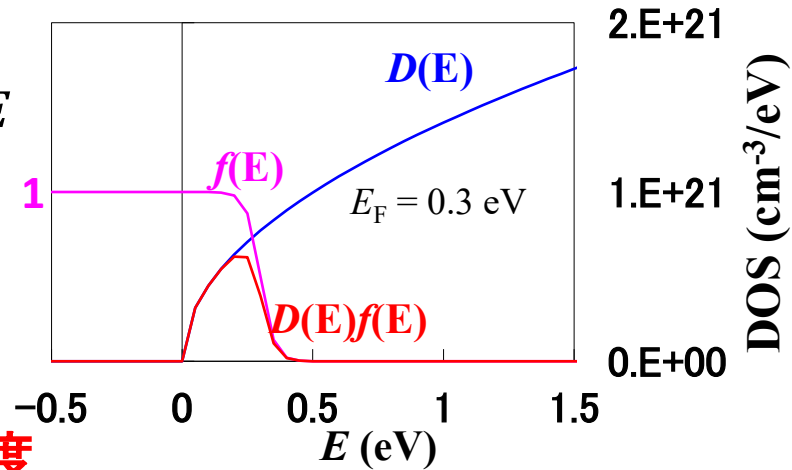
$$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F))$$

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

同様に

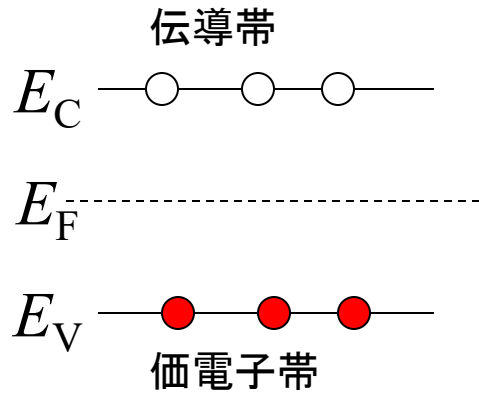
$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

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

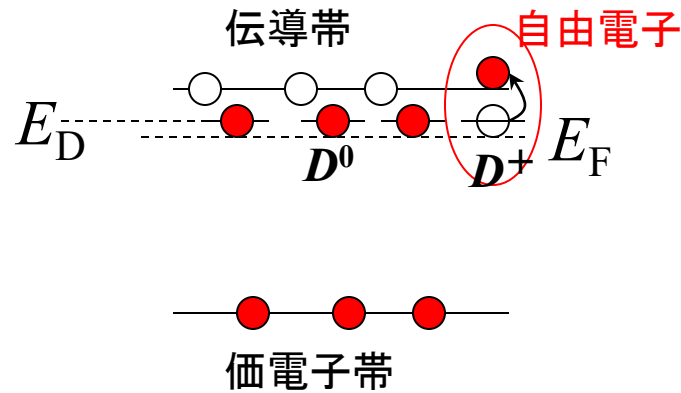


不純物 (ドーピング) 半導体

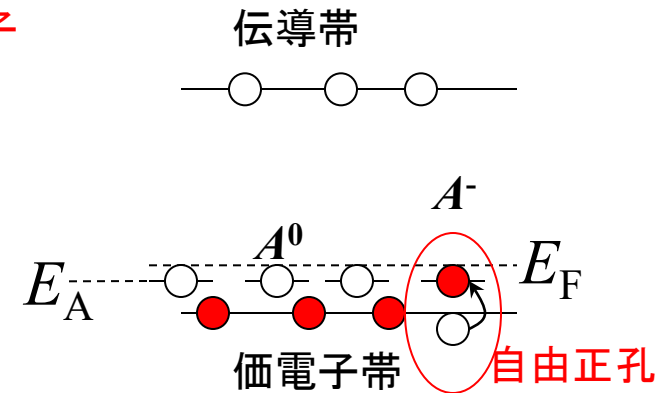
真性半導体



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

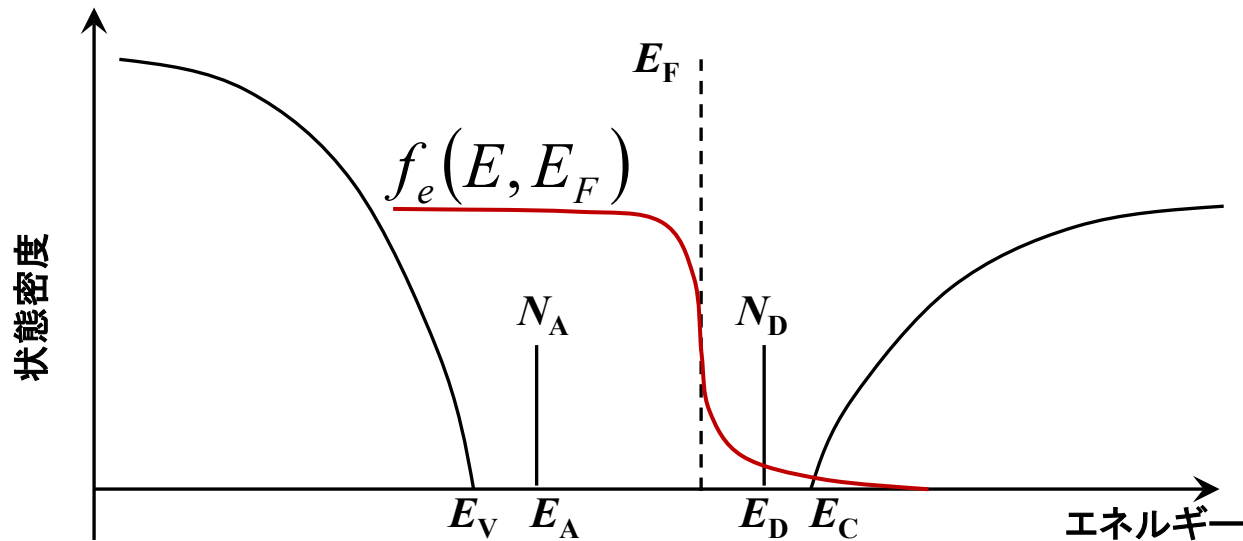
アクセプター (acceptor): 電子を受け取る (accept) ことができる電子状態

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

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^-

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

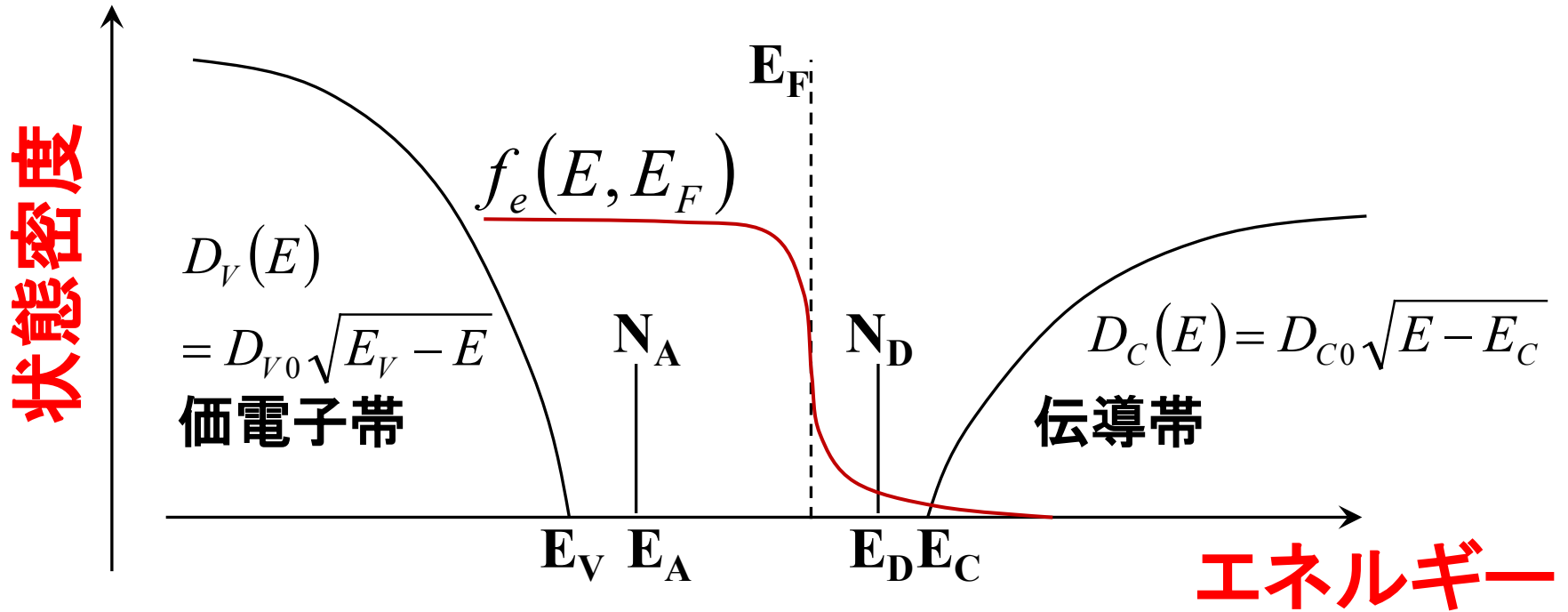
中性アクセプター密度 $N_A^0 = N_A - N_A^-$

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

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

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

どうやってフェルミ準位を求めるか？



電荷中性条件

$$E_g = E_C - E_V$$

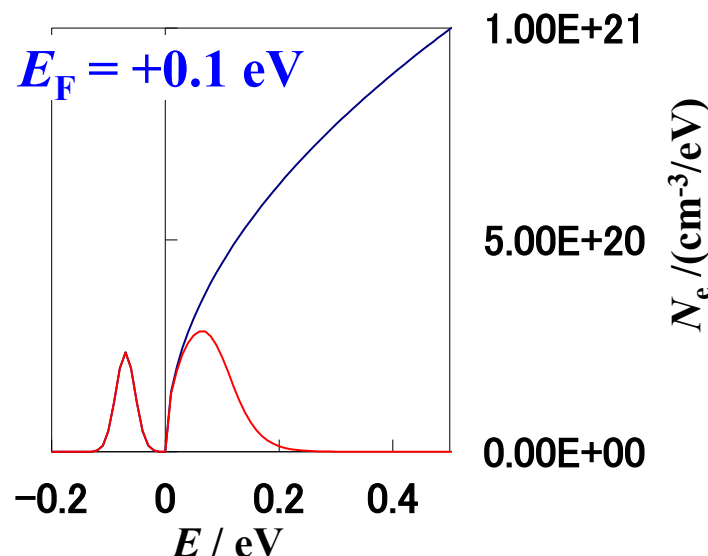
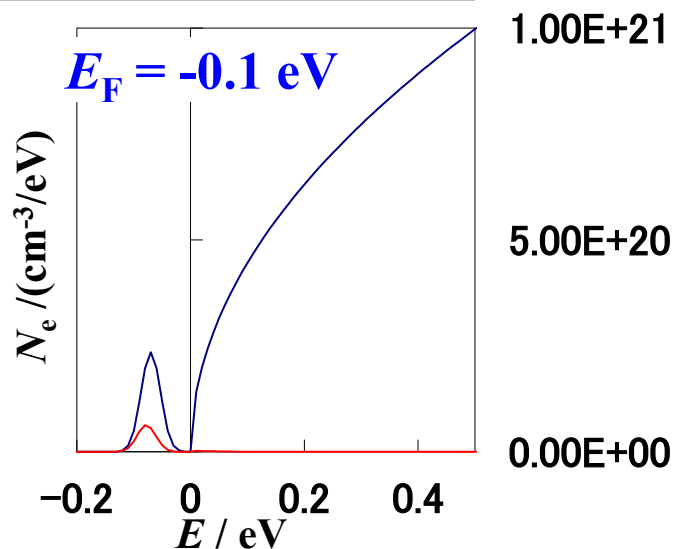
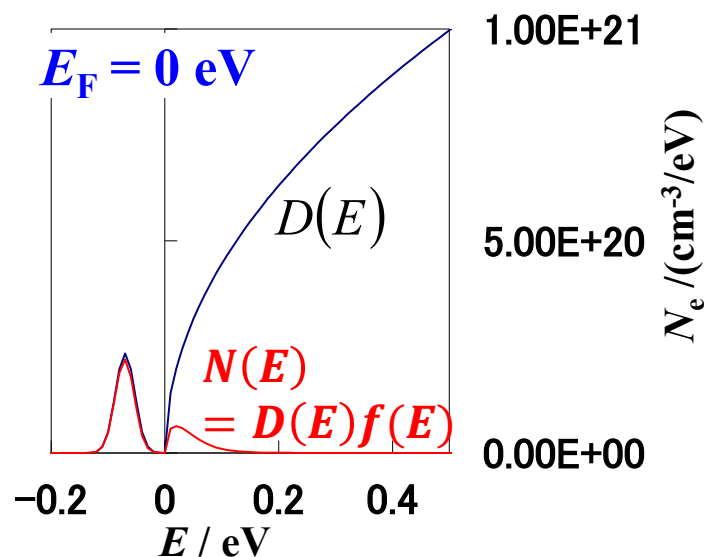
$$N_A^- + N_e = N_D^+ + N_h \quad \longrightarrow \quad E_F$$

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

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

どうやってFermi準位を求めるか？

T=	300 K
E_F =	0 eV
N_c =	5.20E+18 cm ⁻³
D_c =	1.41 E+21
E_c =	0 eV
N_v =	5196000000 cm ⁻³
D_v =	1.41 E+22
E_v =	-1.1 eV
E_D =	-7.00E-02 eV
N_D =	1.00E+19 cm ⁻³
W_D =	2.00E-02 eV
a2=	1.73E+03
AD=	2.35E+20



電荷中性条件 $n_e + N_A^- = n_h + N_D^+ \rightarrow E_F$

Fermi準位の求め方: 図解

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

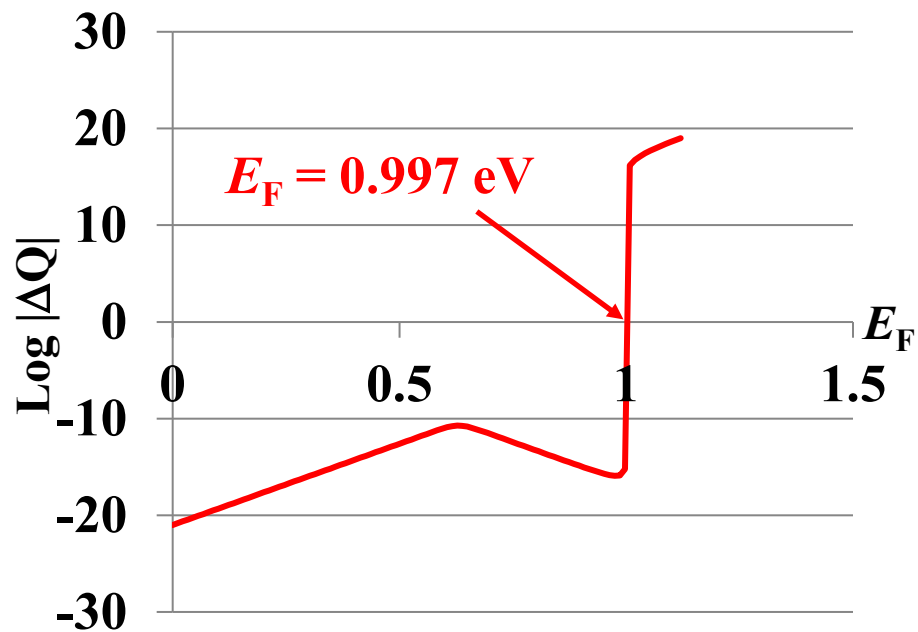
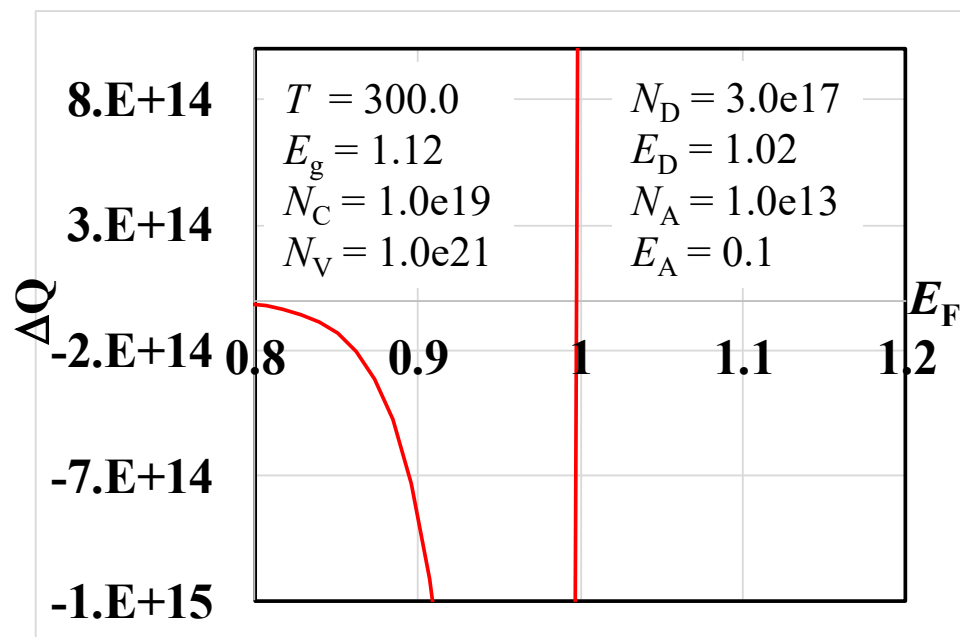
$$n_h = \int_{-\infty}^{E_V} D_h(E) f_h(E, E_F) dE$$

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

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

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

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



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

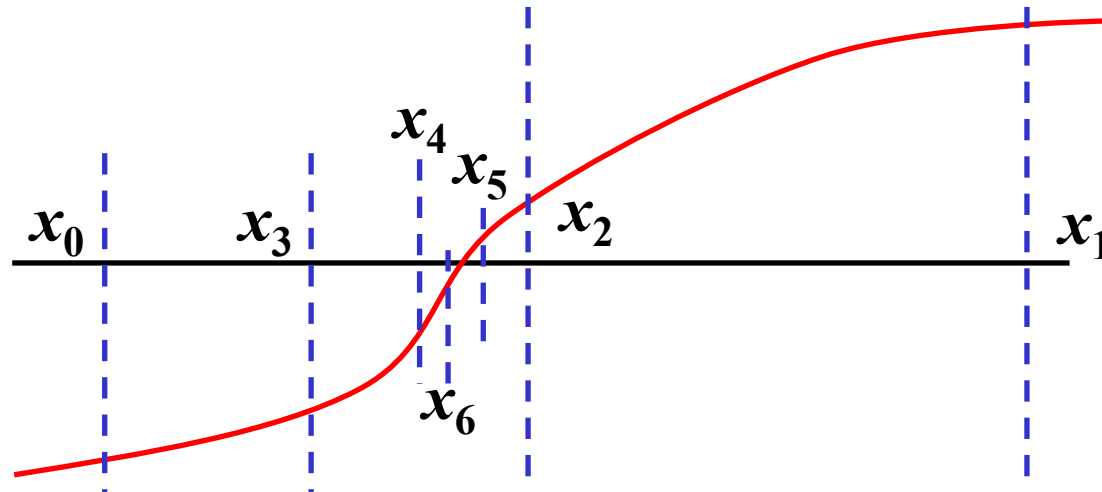
数値積分の講義資料: <http://conf.msl.titech.ac.jp/Lecture/python/index-numericalanalysis.html>

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

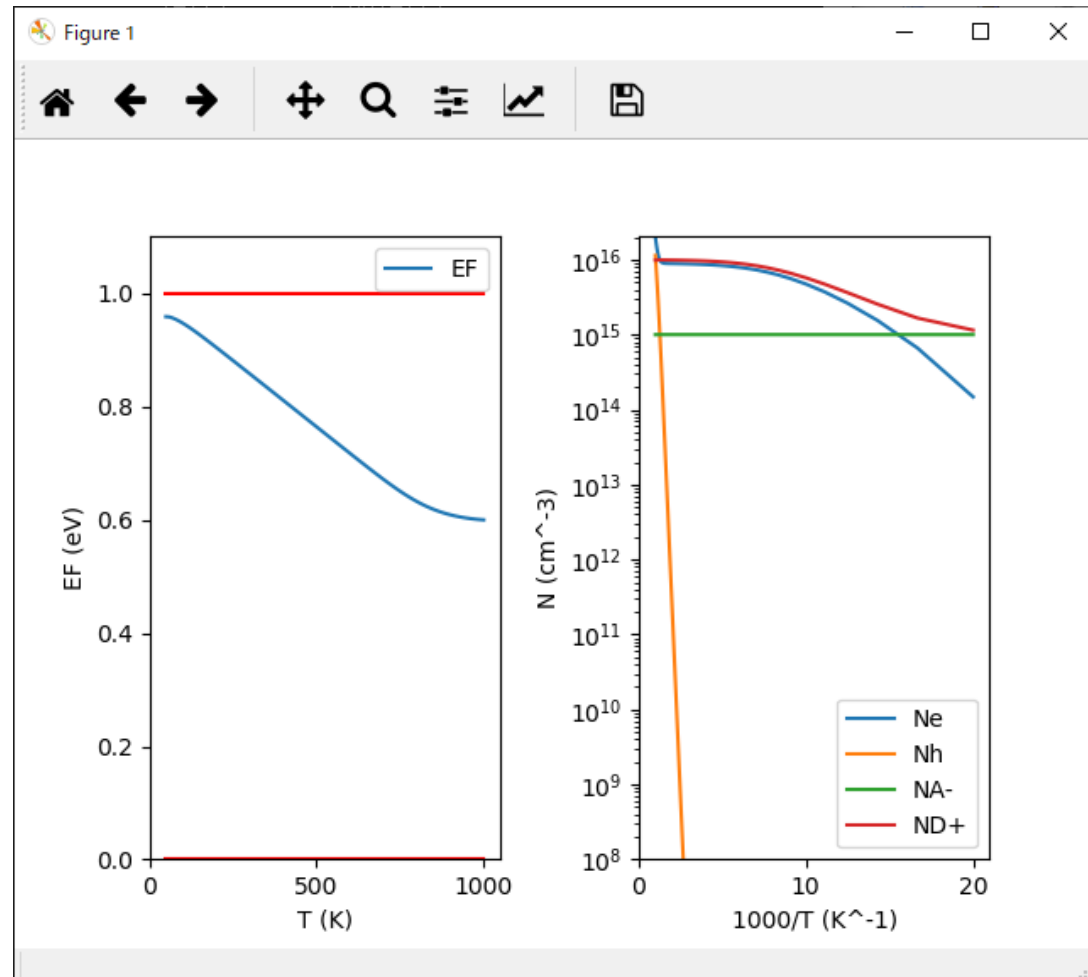
$E_V = 0$, $E_c = 1.0$ eV (= バンドギャップ)

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

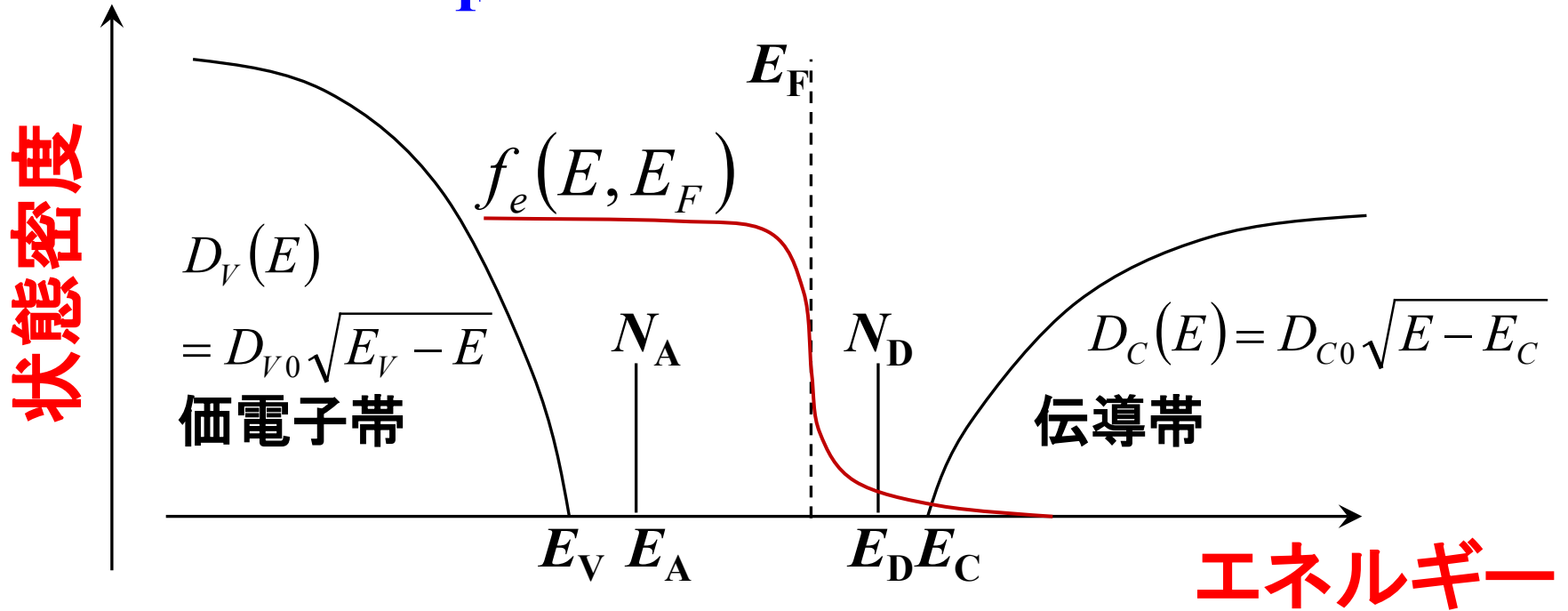
$E_D = 0.95$ eV, $N_D = 10^{16}$ cm⁻³

$N_c = 1.2 \times 10^{19}$ cm⁻³

$N_v = 2.1 \times 10^{18}$ cm⁻³



どうやって E_F を決めるか: Boltzmann近似



非縮退半導体 $\beta(E - E_F) \gg 1$

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

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

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

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

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

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

電荷中性条件 $n_e + N_A^- = n_h + N_D^+ \Rightarrow E_F$

Fermi準位: 真性半導体

電荷中性条件 $n_e = n_h$

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

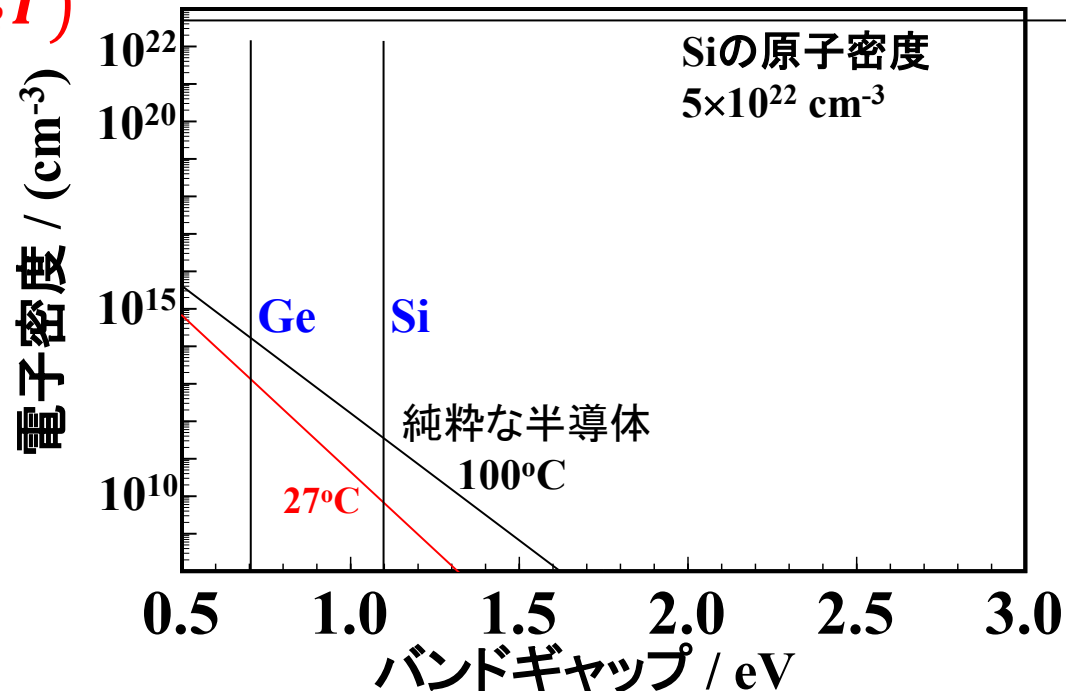
$$n_h = N_V \exp(-\beta(E_F - E_V))$$

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

$$\exp(2\beta E_F) = \frac{N_V}{N_C} \exp(\beta(E_C + E_V))$$

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \log\left(\frac{N_V}{N_C}\right) = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3k_B T}{4} \log\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right)$$

$$n_e = \sqrt{N_C N_V} \exp(-E_g / 2k_B T)$$



Fermi準位: 価電子帯、アクセプターを無視できる場合

$-\beta(E_F - E_D) \gg 1$ の場合 (Boltzman近似)

電荷中性条件 $n_e = N_D^+$

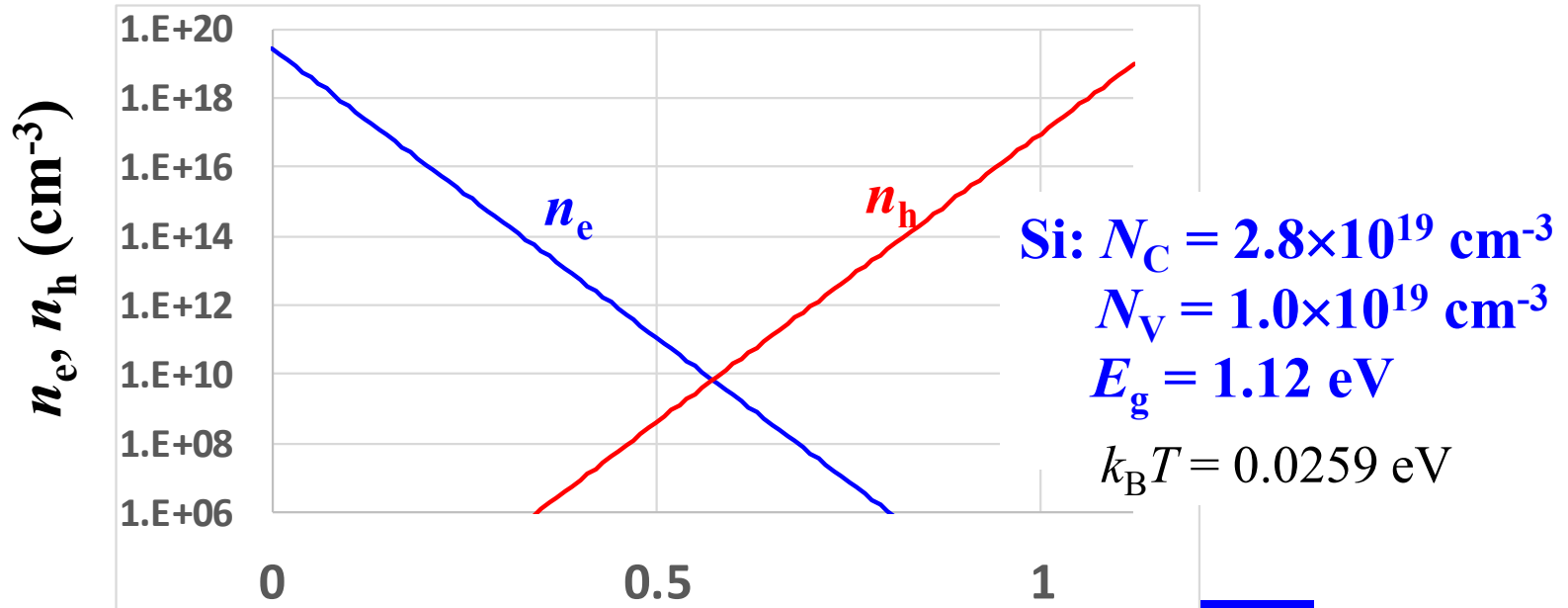
$n_e = N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) \Rightarrow E_C - E_F = -k_B T \log(n_e/N_C)$ で E_F が計算できる

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

$N_C \exp(-\beta(E_C - E_F)) = N_D \exp(-\beta(E_F - E_D))$

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

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



$$E_C - E_F = E_g - (E_V - E_F) \text{ (eV)}$$

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 $n_e \sim 0, N_D = 0$

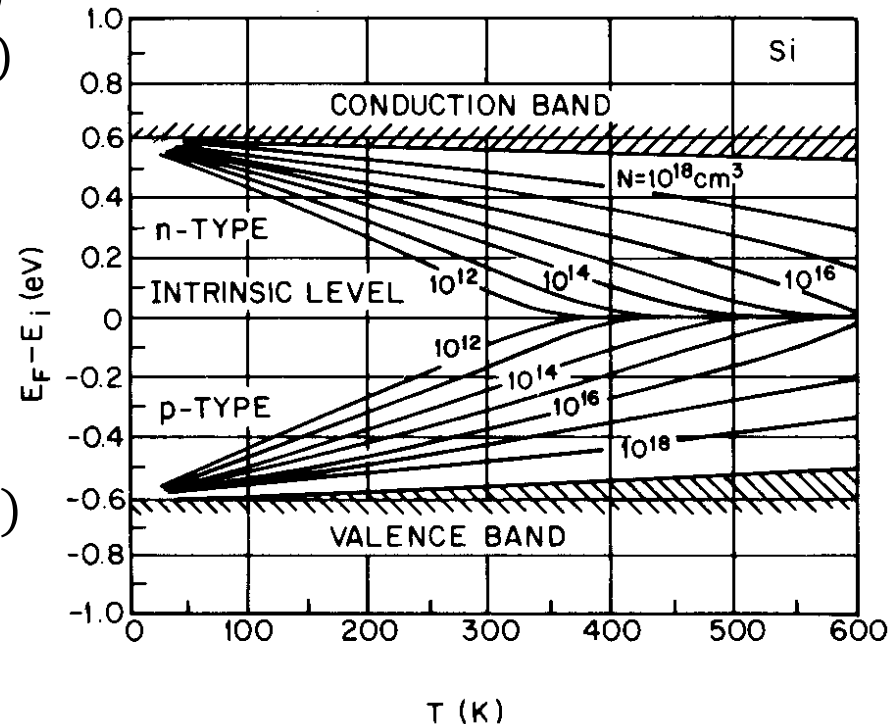
電荷中性条件

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

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

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

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



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 – 凍結領域
 (– 外因性領域、不純物領域 –)

基本パラメータ

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

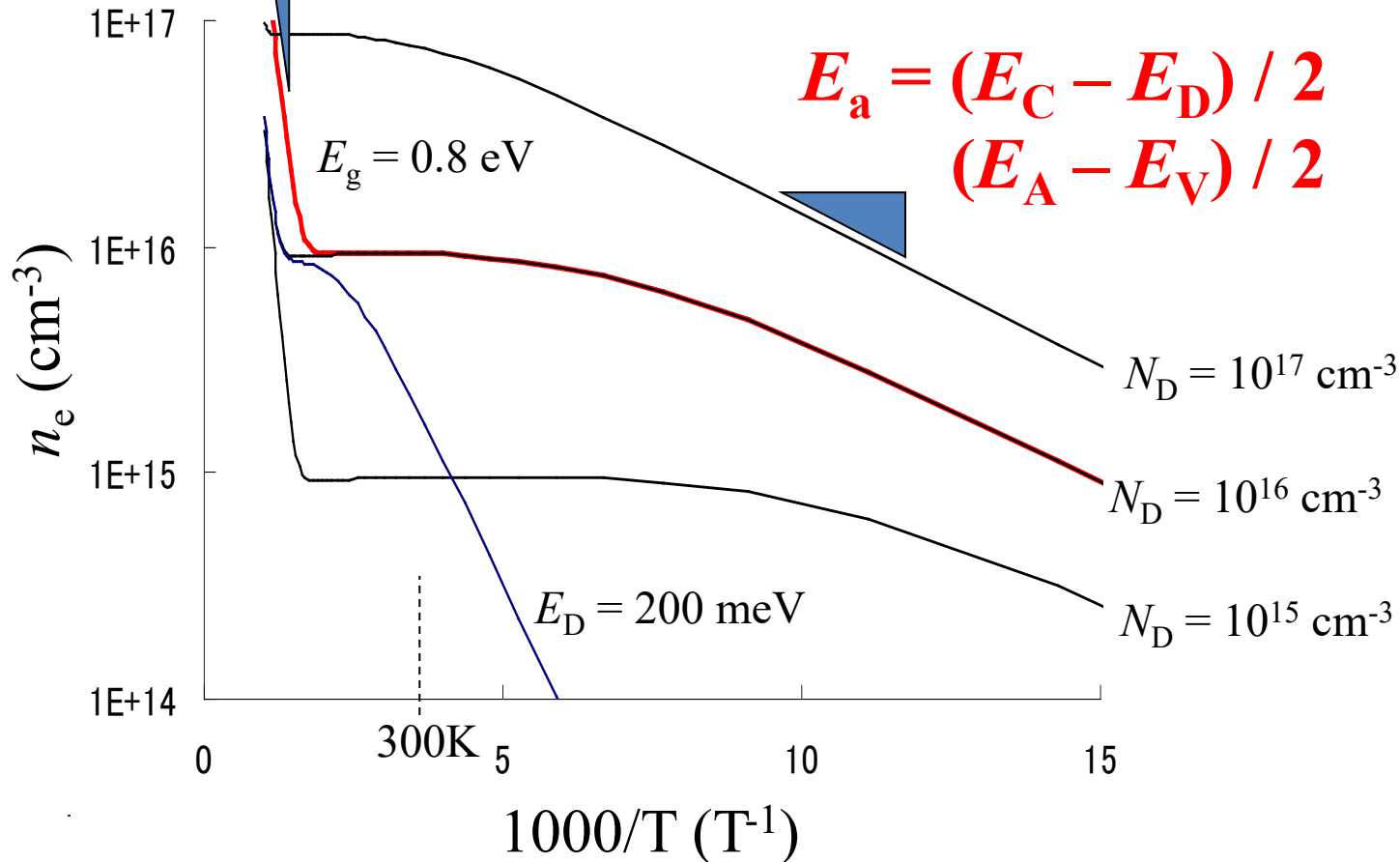
$$E_D = 45 \text{ meV}$$

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

$$E_a = E_g / 2$$

$$E_a = (E_C - E_D) / 2$$

$$(E_A - E_V) / 2$$



Fermi粒子の統計: スピン系の磁化率

典型金属の常磁性磁化率: Pauli常磁性

キッテル固体物理学入門 第8版

磁性の種類:

- ・ 常磁性: 磁場 B を印加すると B 方向に 比例して磁化 M が発生する $M = \chi B$
- ・ 反磁性: 磁場 B を印加すると B と逆方向に比例して磁化 M が発生する $M = -\chi B$
- ・ 強磁性: 磁場 B を印加しなくても自発磁化 M_0 があり、 B を反転させると M_0 も反転する $M = M_0 + \chi B$

磁場 B を印加下の自由電子: $T \ll T_F$ として $f(e) = 1$ ($e < E_F$) とする

- ↑向きの磁気モーメント $+\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ安定化し、
- ↓向きの磁気モーメント $-\mu$ のスピンをもつ電子のエネルギーは μB だけ不安定化する

$$\uparrow \text{向きスピンの数 } N_{\uparrow} = \int_0^{E_F + \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de + \mu B N(E_F)$$

$$\downarrow \text{向きスピンの数 } N_{\downarrow} = \int_0^{E_F - \mu B} N(e) de \sim \int_0^{E_F} N(e) de - \mu B N(E_F)$$

$$\text{全磁気モーメント } M = \mu(N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) \sim 2\mu^2 N(E_F) B$$

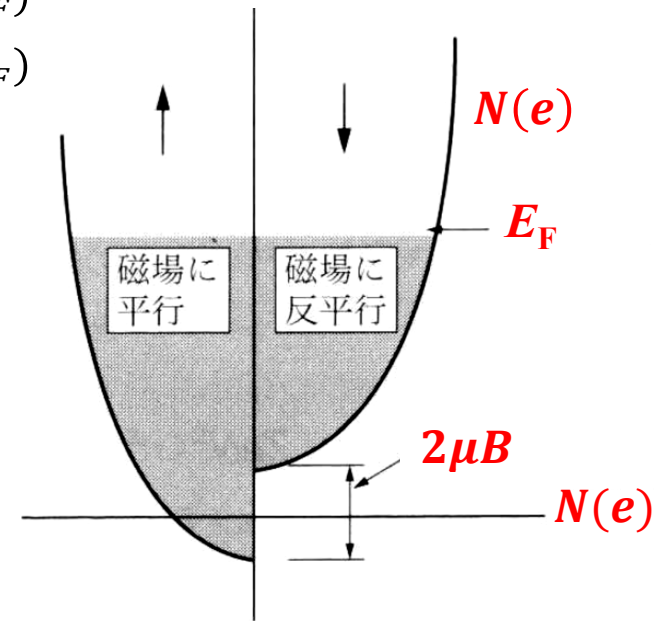
電子が $S = 1/2$, 磁気モーメントが $\mu = S\mu_0 = 1/2\mu_0$ であることと

$$N(E_F) = (2S + 1) \frac{3N}{2k_B T_F} \text{ から}$$

$$M = \frac{3N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Pauliのspin磁化率}$$

説明は飛ばすが、自由電子は同時に反磁性を示す

$$M_L = -\frac{1N\mu_0^2}{2k_B T_F} B \quad \text{Landauの反磁性spin磁化率}$$



気体の熱伝導率

キッテル固体物理学入門 第8版、丸善

熱伝導率 K の定義: 熱流と温度勾配の比例係数

$$\text{熱流 } j_v = -K \frac{dT}{dx} \quad K: \text{熱伝導率}$$

気体の分子運動論から比熱の式を導出:

- ・ 粒子が局所的な温度 $T + \Delta T$ の領域から T の領域に進む
- ・ 粒子は $c\Delta T$ のエネルギーを放出する

c : 1粒子の比熱

- ・ 粒子の平均自由行程 $l_x = v_x \tau$ の両端における温度差 ΔT

τ : 平均散乱時間

v_x : x 方向の速度

$$\Delta T = \frac{dT}{dx} l_x = \frac{dT}{dx} v_x \tau$$

熱流は時間当たりの熱の移動なので、粒子数 n と速度 v_x に比例する

$$j_v = -ncv_x \Delta T = -nc \langle v_x^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx} = -nc \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle \tau \frac{dT}{dx}$$

ここで、全比熱 $C = nc$ 、平均自由行程 $l = v\tau$ を使って

$$j_v = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dx}$$

熱伝導率 $K = \frac{1}{3} C v l$: 気体だけでなく、フォノン、電子ガスにも使える

電子の熱伝導率: Wiedemann-Frantzの法則

キッテル固体物理学入門 第8版、丸善

気体の熱伝導率 $K = \frac{1}{3} C v l$

$T \ll T_F$ の電子の速度はFermi速度 v_F

電子比熱 $C_V = \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F}$

$E_F = k_B T_F = \frac{1}{2} m v_F^2$

$K_{el} = \frac{1}{3} C v l = \frac{1}{3} \frac{\pi^2}{2} k_B N \frac{T}{T_F} v_F^2 \tau = N \frac{\pi^2 k_B^2}{3m} \tau T$

電気伝導度 $\sigma = e n \mu = e^2 n \tau / m$ (移動度 $\mu = e \tau / m$)

Wiedemann-Frantzの法則:

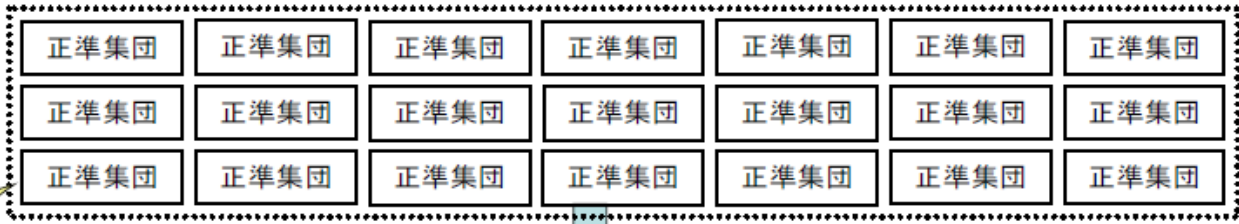
$$\frac{K_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} T$$

(非常に低温の場合を除いて)

金属の熱伝導率と電気伝導率の比は温度に比例する

$$L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}: \text{Lorenz数}$$

小正準集団
(microcanonical ensemble)



正準集団
(canonical ensemble)は
小正準集団のメンバー

正準集団内の
正準集団メンバーの
分布の仕方を表す

等先験確率の原理(小正準集団のメンバーに対して)

正準分布
(canonical distribution)

Boltzmann分布と
数学的に同一形

粒子(分子)間相互作用
(力学的ポテンシャル)が
無視できない場合
(凝縮相、固相、高密度気体)

Bose 粒子

Fermi 粒子

\tilde{N} 個の N 粒子系の集団統計

Bose粒子系

非理想系の
取り扱い

古典粒子

Fermi粒子系

古典極限

古典極限

古典粒子系

粒子間相互作用が
無視できる場合

$Q=q^N$

(局在同種粒子系)

$Q=q^N/N!$

(非局在同種粒子系)

(Q : 正準集団分配関数,
 q : 分子分配関数)

N 粒子系の分子統計

Bose-Einstein 統計

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_j} - 1}$$

(BE分布)

理想気体の取り扱い
(非局在同種粒子系)

1粒子を正準集団の
メンバーとみなせる

Fermi-Dirac 統計

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_j} + 1}$$

(FD分布)

Maxwell-Boltzmann 統計

$$\frac{n_j}{g_j} = \frac{1}{Ae^{\beta\epsilon_j}} \quad (\text{MB分布})$$

古典極限
=高温、低密度

$$\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{V} \ll 1$$

Ver. 6.0 by T.Oguchi

(Image reproduced by permission of T. Oguchi.)

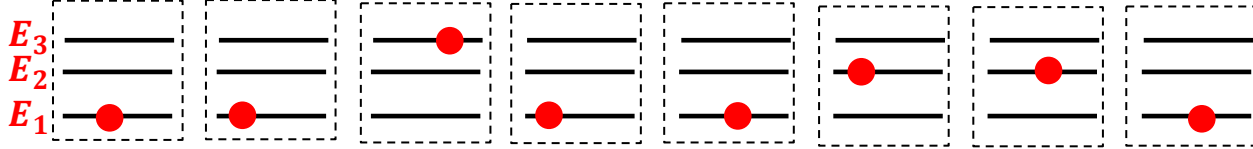
各種統計における粒子の可能な配置

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, $E_1, g_1 = 8, n_1 = 5$



縮退度 g_i

Bose-Einstein統計

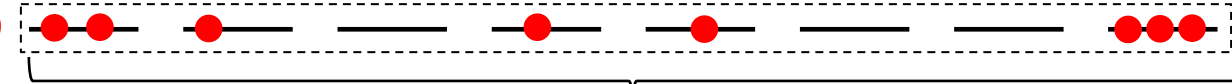
N 個の粒子が作る準位のそれぞれに0個以上の粒子が入れる

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

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

§ 7.2 電子相関のないFermi分布

Fermi-Dirac分布の導出

電子相関が小さい電子: 金属、伝導帯、価電子帯の電子

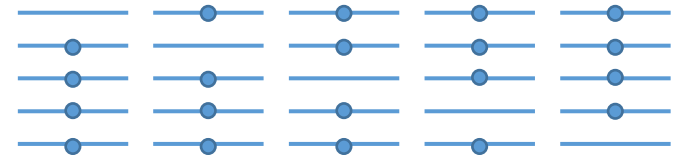
- ・ 1つの状態を占められる電子は最大 1つ
- ・ エネルギー E_i をもつ状態が g_i 個 (縮退) あり、そのうち n_i 個を電子が占めている
- ・ E_i は占有電子数 n_i によって変わらない

$$\text{全体の配置数 } W = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (7.11)$$

全粒子数、全エネルギーの制約条件から

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{1 + \exp(\beta(E_D - E_F))} \quad (7.26)$$

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

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

電子相関のあるFermi分布

太田英二、坂田亮-半導体の電子物性光学、裳華房

電子相関: E_i は占有電子数 n_i によって変化 (一般に n_i が増えると E_i は上がる)

ドナー準位: g_i 重に縮退しているが、電子が1つ入ると E_i が上がり、
2つ目以上は入れなくなる

- ・ 中性ドナー は g_{D0} に縮退し、 $N_D^0 = N_D - N_D^+$ 個の電子が占めており、
イオン化ドナーは g_{D+} に縮退し、 $N_D^+ = N_D - N_D^0$ 個の状態が残っている

$$\text{ドナー準位の配置数 } W_D = \frac{N_D!}{N_D^0!(N_D - N_D^+)!} g_{D0}^{N_D^0} g_{D+}^{N_D - N_D^0}$$

$$\frac{N_D^0}{N_D} = f_D(E_D) = \frac{1}{\frac{g_{D0}}{g_{D+}} \exp(\beta(E_D - E_F)) + 1}$$

$$\text{アクセプター準位: } \frac{N_A^-}{N_A} = f_A(E_A) = \frac{1}{\frac{g_{A0}}{g_{A-}} \exp(\beta(E_A - E_F)) + 1}$$

$$\frac{N_A^0}{N_A} = \frac{1}{\frac{g_{A-}}{g_{A0}} \exp(\beta(E_F - E_A)) + 1}$$

縮退度はドナーやアクセプターの軌道によって変わる: Si中のPやBの例:

中性ドナーでは \uparrow, \downarrow スピンの2つの状態のうち1つだけを電子が占めているので $g_{D0} = 2$,

イオン化すると占有電子数が0になるので $g_{D+} = 1$

イオン化アクセプターではすべてを電子が占有しているので $g_{A-} = 1, g_{A0} = 2$

Siの価電子帯上端のように、さらにバンドが2つ縮退していると $g_{A0} = 4$

§ 5.8 イジング模型: 2準位モデル (古典論)

Ising model: 分極系の簡単化されたモデル

- ・ 結晶の格子点に古典的なスピンの存在
- ・ それぞれのスピンは独立
- ・ それぞれのスピンの $+\mu$ と $-\mu$ の磁気モーメントをもつ状態のいずれかをとる

=> 粒子数 $N=1$ 固定、温度 T での統計平均: 正準集合

$$E_i \text{ をとる確率} : p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.7)$$

$$\text{物性 } P \text{ の平均: } \langle P \rangle = \frac{\sum_i P_i \exp(-\beta E_i)}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (6.8)$$

磁場 H 中のスピン μ のエネルギー: $U = \mu H$

スピン状態 $\pm\mu$ を取る確率 ($E_1 = -\mu B, E_2 = \mu B$)

$$P_{\pm} = \frac{e^{\pm\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \quad (5.70)$$

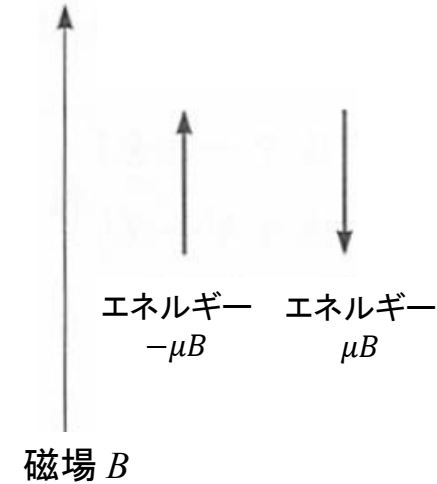
磁気モーメントの統計平均

$$\langle \mu \rangle = \frac{(+\mu)e^{\beta\mu B} + (-\mu)e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = \mu \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\cosh(\beta\mu B)} = \mu \cdot \tanh(\beta\mu B) \quad (5.72)$$

$\beta\mu B \ll 1$ のときは

$$\langle \mu \rangle \sim \frac{1}{k_B T} \mu^2 B \quad \Leftrightarrow \quad \text{自由に回転できる極性気体分子: } \frac{P}{N/V} \sim \frac{1}{3k_B T} p_0^2 E$$

5-8図 磁場中のイジング・スピン



量子論による分極率 (磁化率): 2準位系

Kittel 固体物理学 第8版、丸善出版

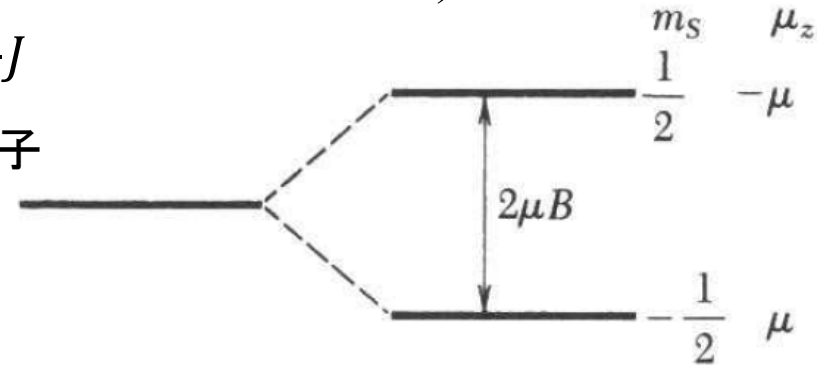
量子論でのイオンや原子の磁気モーメント: $\mu_a = -g\mu_B J$

J : 全角運動量子数 (= 軌道角運動量 L + スピン角運動量 S)

磁気量子数 $m_J = J, J-1, \dots, -J+1, -J$

$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$: Landeの g 因子

$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$: Bohr磁子



$J = \frac{1}{2}, m_J = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ の2準位系の場合、 $\mu = |m_J|\mu_B$ として

$$\langle \mu \rangle = \frac{\sum \mu_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{(-\mu)e^{-\beta \mu B} + (+\mu)e^{\beta \mu B}}{e^{-\beta \mu B} + e^{\beta \mu B}} = \mu \cdot \tanh(\beta \mu B) \quad (5.72)$$

$$\langle \mu \rangle = \mu \cdot \tanh(\beta \mu B) \sim \frac{\mu^2}{k_B T} B \quad (\beta \mu B \ll 1)$$