

半导体材料与物理

3. 热力学统计

中国科学技术大学微电子学院 吕頔

课程内容

- **研究主体：半导体中的电子**
- 第一部分：晶体结构
- 第二部分：能带结构
- **第三部分：热力学统计**
 - 研究半导体中载流子数目在不同温度下的行为
- 第四部分：载流子输运
- 第五部分：非平衡载流子

第三章： 大纲

- 回顾热力学里温度的概念（复习）
- 电子系统中温度和能量分布的关系
 - 费米分布
 - 态密度（复习第二章）
 - 本征半导体中的载流子浓度
 - 掺杂半导体中的载流子浓度
- 霍耳效应（教材12.1）

温度的理解

- 温度和内能的区别一
 - 任何微粒都能定义粒子能量（动能、势能）
 - 但单个粒子或少量粒子组成的系统无法定义温度，只有大量粒子组成的系统可定义温度
 - 温度是一个统计概念
- 温度和内能的区别二
 - 温度高的系统会向温度低的系统传热，使得两者温度趋同
 - 温度决定传热方向；传热方向和内能高低无关
 - 孤立系统（不和其它系统有物质能量交换）里怎么传热？

孤立系统的热平衡

- 热平衡：宏观图像
 - 孤立系统中，足够长时间后，粒子系统的宏观状态不再改变的状态
 - 也即，一个系统里温度逐渐趋同的状态
 - 处于热平衡的粒子系统具有确定的温度
- 微观上怎么理解？

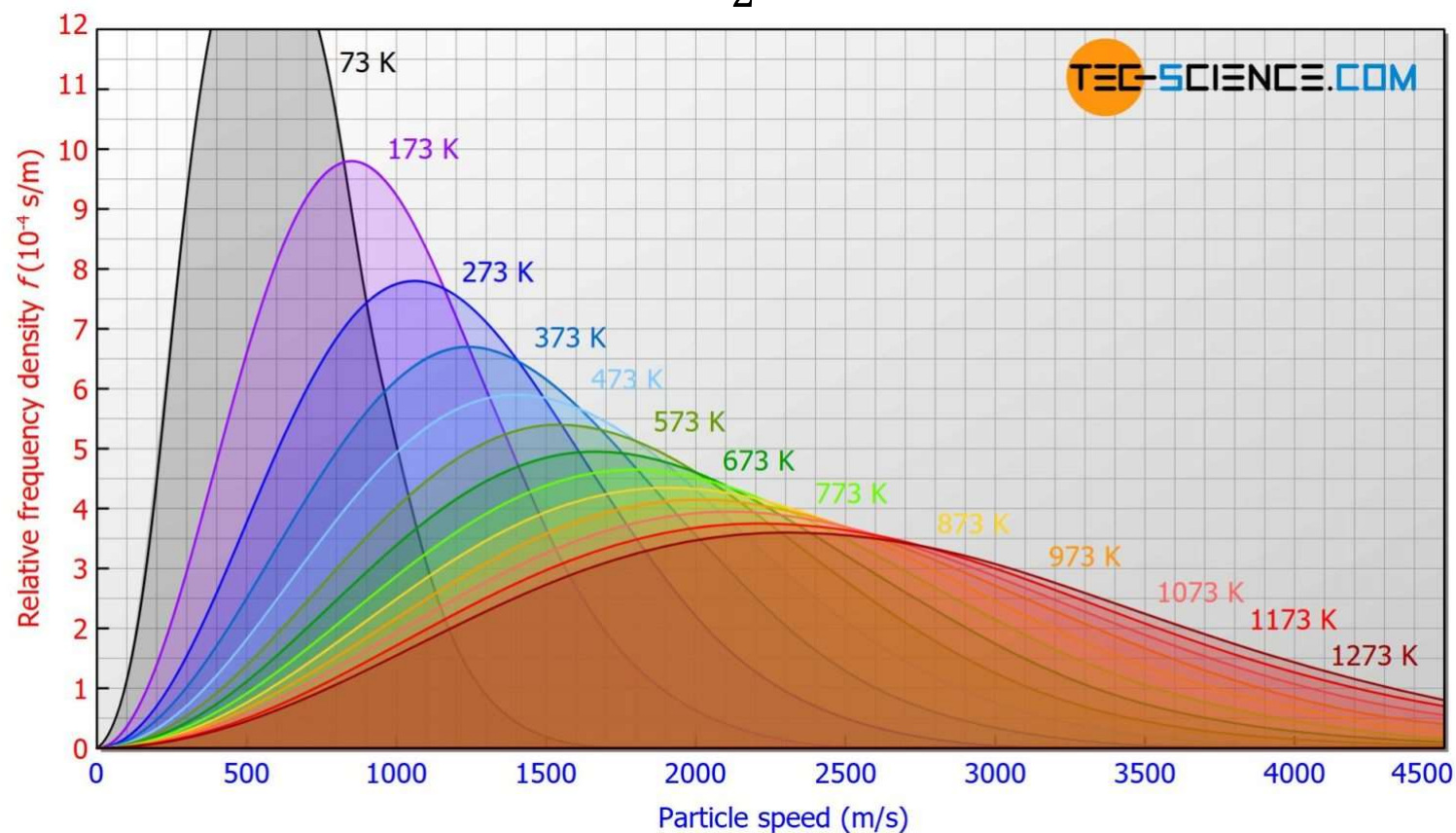
热平衡的微观解释

- 热平衡：微观图像
 - 粒子系统中的大量粒子在随时进行能量交换（如碰撞交换动能）
 - 有的粒子在能量交换后跃迁到更高的能量态，有的跃迁到更低的能量态
 - 热平衡时，对于每个确定的能量态，粒子跳入和跳出的速率是相同的，即“动态平衡”（有稳定的粒子能量分布）
 - 和外界进行能量物质交换（传热、光照等）后，粒子的分布会受到扰动，经过一段时间内部能量交换，系统会重新达到动态平衡
- 热平衡时有确定的温度，对应特定的稳定粒子能量分布

热平衡的微观解释

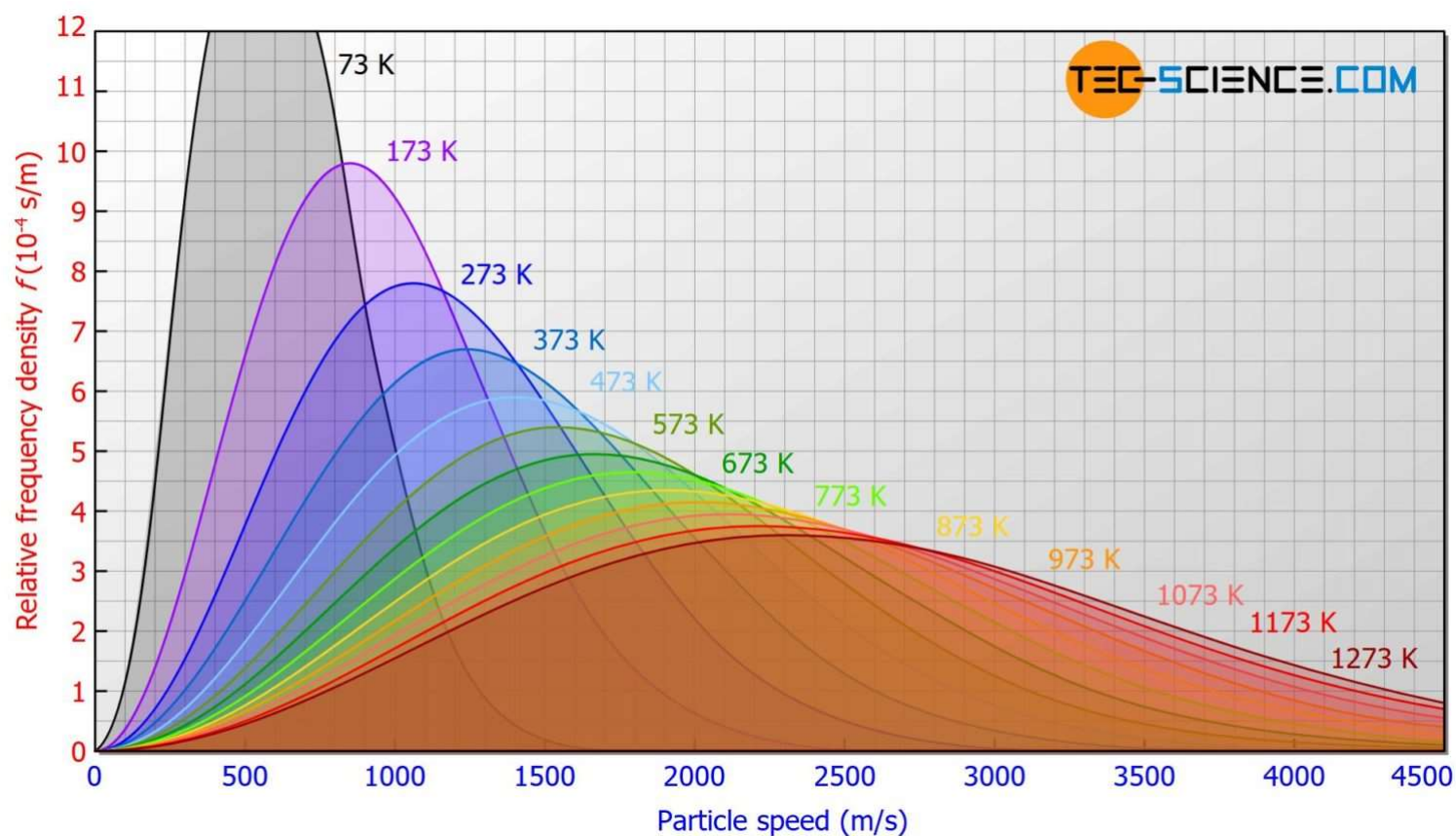
热力学中的常见例子：理想气体的速率（能量）分布随温度的变化

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$



热平衡的微观解释

热平衡时，哪个粒子占据能量态是不确定的；但是有多少粒子占据某个能量态是确定的



温度的微观解释

- 确定的温度对应某种确定的粒子能量分布
- 确定的粒子能量分布不一定对应确定的温度，也有可能对应非平衡态，温度无法良好定义
- 只有特定的粒子能量分布才对应确定的温度
- 非平衡态不对应确定的温度，但是可以对应粒子能量分布

热平衡的微观解释

问：温度对应什么样的粒子能量分布？

答：依照某种概率分布来决定

对于气体分子，服从玻尔兹曼分布

$$f(E) = e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

其中E代表能量， $k_B=1.38e-23$ J/K称为玻尔兹曼常数，T为温度
f(E)表示粒子占据能量为E的态的概率

常见量级：

$$k_B T = 0.000086 \text{ eV} \quad (T = 1 \text{ K})$$

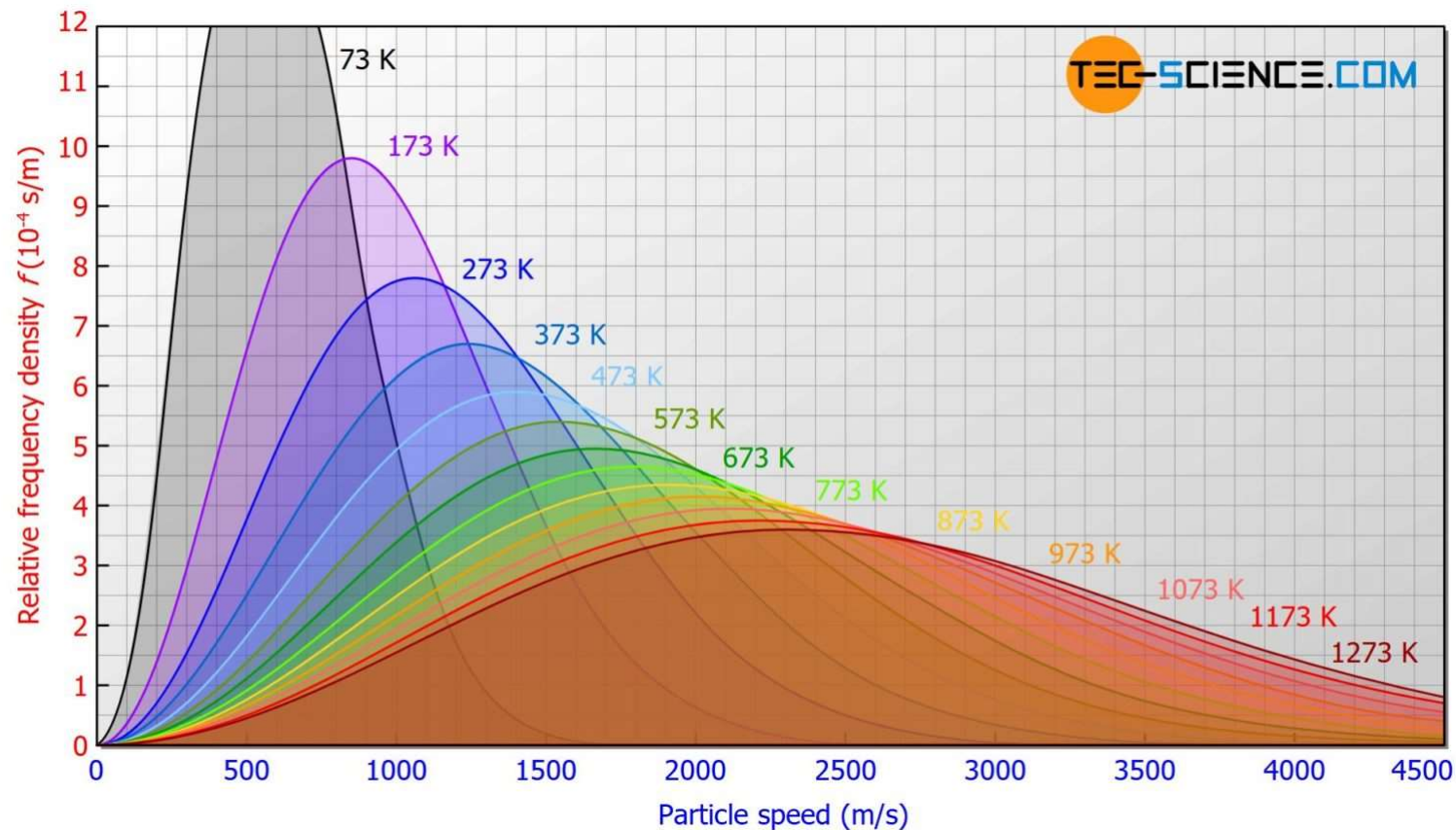
$$k_B T = 0.026 \text{ eV} \quad (T = 300 \text{ K})$$

将E转化为速率，即得之前的分子速率分布图

温度的微观解释

温度是决定热平衡时粒子系统概率分布的参数

对于气体分子，服从玻尔兹曼分布 $f(E) = e^{-\frac{E}{k_B T}}$



例题：多能级气体分子的分布

- 假设气体分子能占据3个能级，能量间隔为 $k_B T$ 。每个能级的容量（状态数）相同。求各能级中分子数之比。
 - 关键：f(E)表示粒子占据能量为E的态的概率
- 如果状态数不同，从低到高分别为 g_1 、 g_2 、 g_3 ，又怎么计算？

例题：多能级气体分子的分布

- 假设气体分子能占据3个能级，能量间隔为 $k_B T$ 。每个能级的容量（状态数）相同。求各能级中分子数之比。
 - 答：从低到高1: e^{-1} : e^{-2}
- 如果状态数不同，从低到高分别为 g_1 、 g_2 、 g_3 ，又怎么计算？
 - 答：从低到高 g_1 : $g_2 e^{-1}$: $g_3 e^{-2}$

例题：多能级气体分子的分布

- 孤立系统中，假设气体分子能占据3个能级，能量间隔为 ΔE 。每个能级的状态数相同。设初态时从低到高各能级中分子数之比为3:4:0，求平衡时的温度。

例题：多能级气体分子的分布

- 孤立系统中，假设气体分子能占据3个能级，能量间隔为 ΔE 。每个能级的状态数相同。设初态时从低到高各能级中分子数之比为3:4:0，求平衡时的温度。
 - 使用能量守恒、粒子数守恒、玻尔兹曼分布求解
 - 玻尔兹曼分布要求平衡态分子数分布为1:t:t²
($t=e^{-\Delta E/kBT}$)
 - $4N \Delta E = N't \Delta E + N't^2 2\Delta E$
 - $7N = N'(1+t+t^2)$
 - 解得 $1+t+t^2=7/4(t+2t^2)$ ，即 $t=1/2$
 - $e^{-\Delta E/kBT} = 1/2$ ，可得T

第三章： 大纲

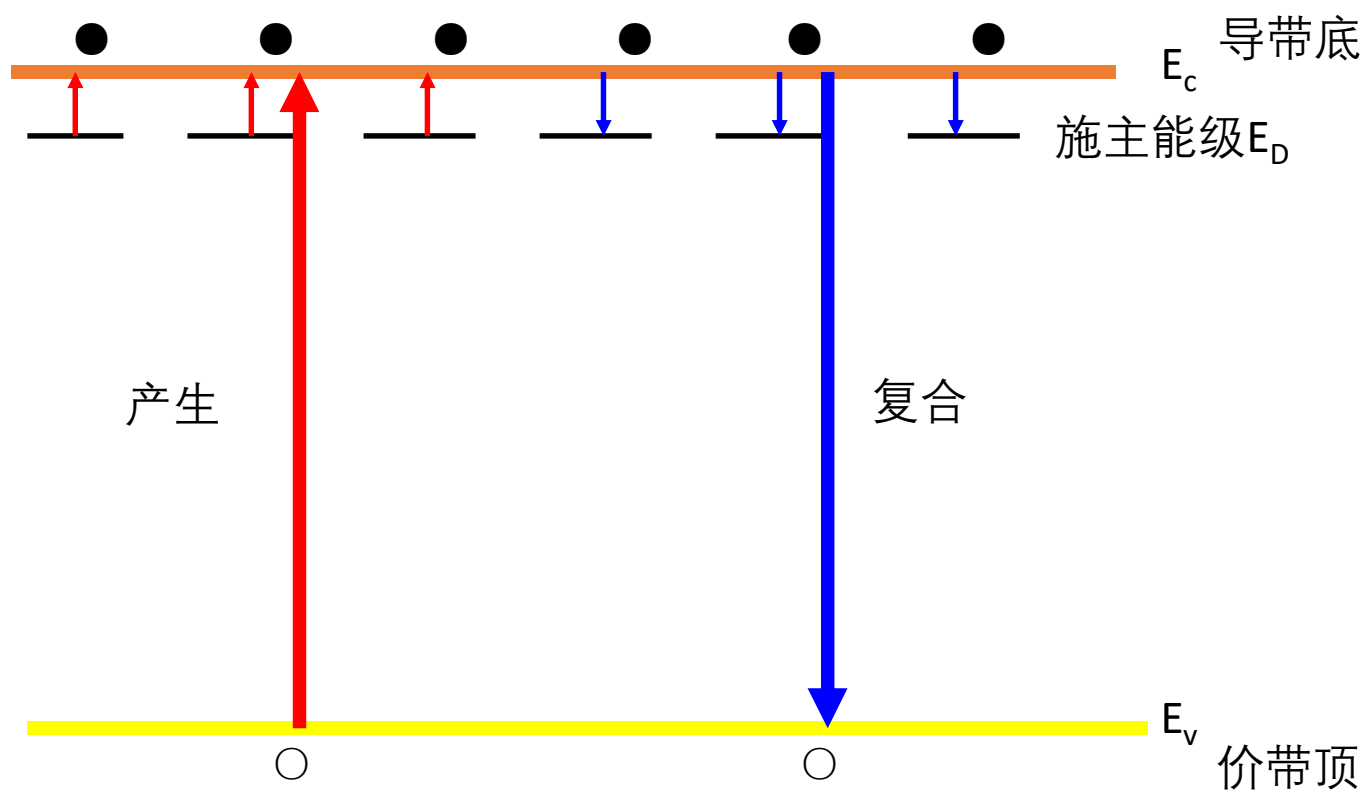
- 回顾热力学里温度的概念（复习）
- **电子系统中温度和能量分布的关系**
 - 费米分布
 - 态密度（复习第二章）
 - 本征半导体中的载流子浓度
 - 掺杂半导体中的载流子浓度
- 霍耳效应（教材12.1）

温度也决定热平衡时
电子系统的能量分布

电子体系的热平衡状态

- 宏观：温度趋于确定
- 微观：孤立半导体系统中存在：
 - 载流子产生过程——电子从价带向导带跃迁（产生电子和空穴）；或者从杂质能级向导带跃迁（产生电子）；或者从价带向杂质能级跃迁（产生空穴）。
 - 载流子复合过程——电子从导带回到价带或杂质能级上；或者电子从价带回到杂质能级。
 - 对每个能级，产生数 = 复合数，即热平衡状态
- 不满足上述条件，或半导体系统存在外部作用如外加电压、光照、辐射等，则处于非平衡状态

电子体系的动态平衡示意



电子在不同温度下的能量分布

- 电子的统计分布 $f(E)$
 - 一个包含温度的表达式，显示了占据某能量态的概率
- 电子的态密度 $g(E)$
 - 单位能量中含有多少个电子状态 ($DOS=dZ/dE$)
- 电子的统计分布 * 电子的态密度 $g(E)f(E)$
 - 某能量态附近，单位能量中电子的密度
- $g(E)f(E)$ 对能量积分
 - 某能量范围中电子的密度，即载流子浓度

电子在不同温度下的能量分布

- 电子的统计分布 $f(E)$

- 一个包含温度的表达式，显示了占据某能量态的概率

- 电子的态密度 $g(E)$

- 单位能量中含有多少个电子状态 ($DOS=dZ/dE$)

- 电子的统计分布 * 电子的态密度 $g(E)f(E)$

- 某能量态附近，单位能量中电子的密度

- $g(E)f(E)$ 对能量积分

- 某能量范围中电子的密度，即载流子浓度

电子的统计分布 $f(E)$

对于电子等费米子，服从费米-狄拉克分布 (Fermi-Dirac distribution)，简称费米分布

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

其中 E 代表能量， E_F 表示费米能级， k_B 为玻尔兹曼常数， T 为温度
 $f(E)$ 表示粒子占据能量为 E 的态的概率

可由泡利不相容原理证明（略），见教材

（课外知识）对于波色子，服从波色-爱因斯坦分布，简称波色分布

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1}$$

晶格振动（声子）、电磁波（光子）都是波色子

费米分布

费米分布是什么函数？

T=0时有

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} = \begin{cases} \frac{1}{\infty + 1} = 0, E > E_F \\ \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}, E = E_F \\ \frac{1}{0 + 1} = 1, E < E_F \end{cases}$$

即图中的A线

意义：T=0时，电子由低至高依次填满所有能级；往上则全空

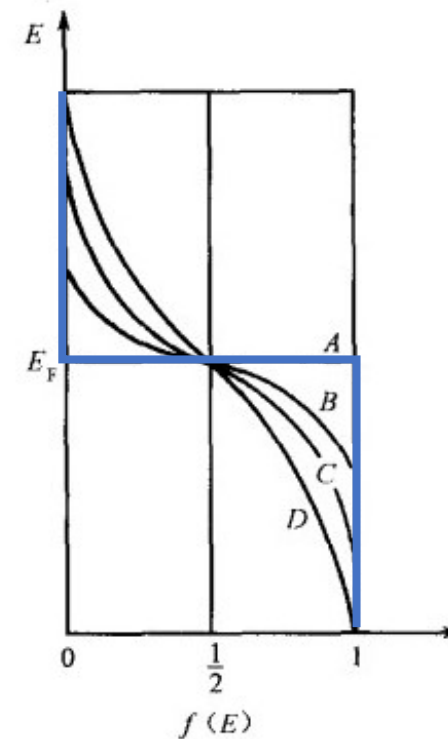
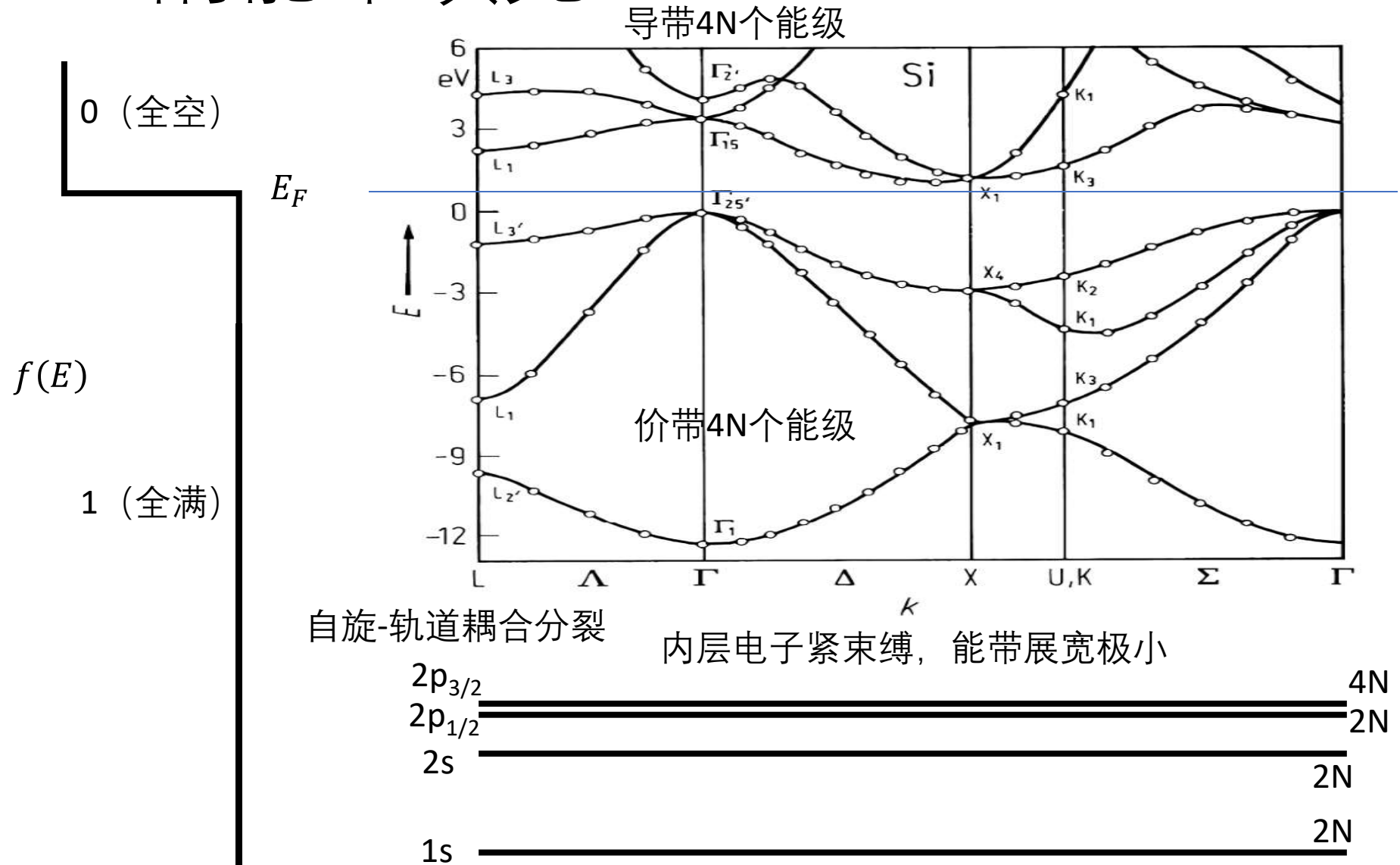


图 3-3 费米分布函数与温度关系曲线（曲线 A, B, C, D 分别是 0K, 300K, 1 000K, 和 1 500K 的 $f(E)$ 曲线）

硅的能带填充

Si晶体的能带 (原胞个数 N)



费米能级 (Fermi level)

- 在半满带中
 - 0 K时, 费米能级即电子填到的最高能级
- 有能隙时
 - 精确计算需要额外条件; 0 K时, 位于带隙里某处
- 费米能级的物理意义: 向系统中新加入一个电子所需要的能量
- 在统计物理中, 费米能级通常又称为化学势

费米分布

$T > 0$ 时, 费米分布逐渐“融化”, 但始终保持

$$f(E_F) = 1/2$$

$T > 0$ 时, 费米分布“融化”的部分在 E_F 上下
若干 $k_B T$ 的范围

泰勒展开 (线性近似)

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \sim \frac{1}{1 + \frac{E-E_F}{k_B T} + 1} \sim \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \frac{E-E_F}{k_B T}$$

可知是大约在 E_F 上下 $2k_B T$ 的范围, 考
虑到非线性, 会略大

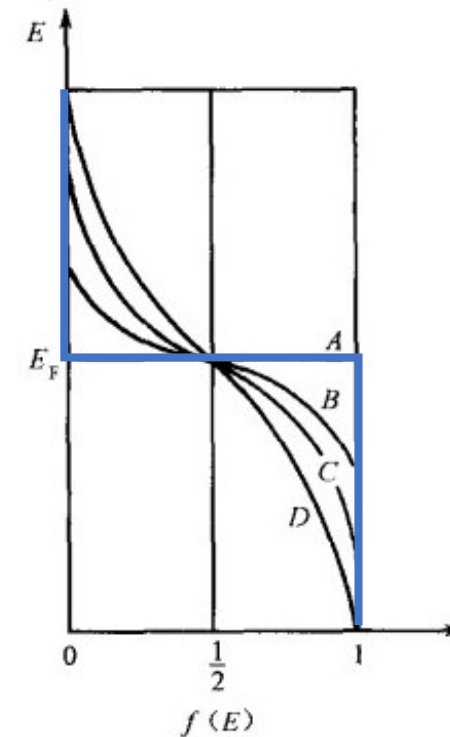


图 3-3 费米分布函数与温度关系曲线 (曲线 A, B, C, D 分别是 0K, 300K, 1 000K, 和 1 500K 的 $f(E)$ 曲线)

费米分布

具体有多大？

作为一个例子，看一下量子态的能量比费米能级高或低 $5k_0T$ 时的情况。

当 $E - E_F > 5k_0T$ 时： $f(E) < 0.007$

当 $E - E_F < -5k_0T$ 时： $f(E) > 0.993$

可见，温度高于热力学温度零度时，能量比费米能级高 $5k_0T$ 的量子态被电子占据概率只有 0.7%，概率很小，量子态几乎是空的；而能量比费米能级低 $5k_0T$ 的量子态被电子占据的概率是 99.3%，概率很大，量子态上几乎总有电子。

常见量级：

$$k_B T = 0.000086 \text{ eV} \quad (T = 1 \text{ K})$$

$$k_B T = 0.026 \text{ eV} \quad (T = 300 \text{ K})$$

$$5k_B T \sim 0.13 \text{ eV} \quad (T = 300 \text{ K})$$

例题：多能级电子的分布

- 假设电子能占据3个能级，能量间隔为 ΔE 。每个能级的容量相同，为 N 。电子总数为 $1.5 N$ 。求0 K时费米能级的位置。
- 温度升高时，会发生什么现象？

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

费米分布的简化

对于较高的E
$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \sim e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}} = A e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

在指数项远大于1时，可以忽略后面的1，此时退化成玻尔兹曼分布

例如 $E - E_F > 2.5k_B T$ 时 $e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \sim 10 \gg 1$

同理对于较低的E
$$1 - f(E) = \frac{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \sim e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} = A e^{\frac{E}{k_B T}}$$

在分母指数项远小于1时，可以忽略前面的指数项，此时也退化成玻尔兹曼分布

例如 $E - E_F < -2.5k_B T$ 时 $e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} \sim 0.1 \ll 1$

费米分布的简化

$T > 0$ 时，费米分布的“尾巴”和玻尔兹曼分布近似

$$E - E_F > 2.5k_B T \text{ 时}$$

$$f(E) \sim A e^{-\frac{E}{k_B T}}$$

$$E - E_F < -2.5k_B T \text{ 时}$$

$$1 - f(E) \sim A e^{\frac{E}{k_B T}}$$

注意，在 $E < E_F$ 时，空穴（而不是电子）的概率分布近似于玻尔兹曼分布！

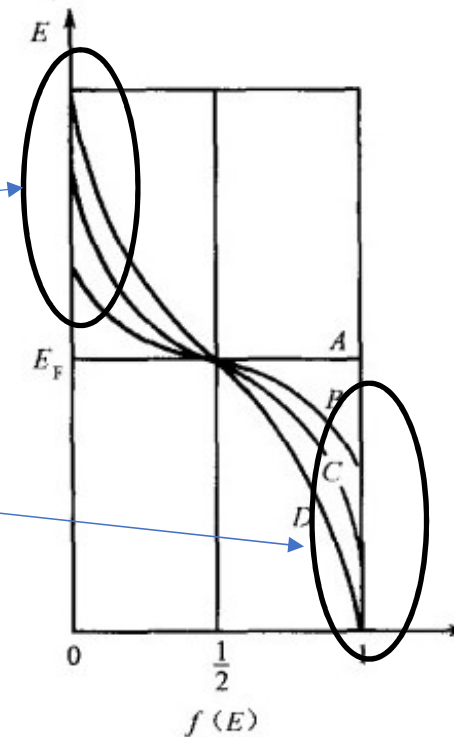


图 3-3 费米分布函数与温度关系曲线（曲线 A, B, C, D 分别是 0K, 300K, 1000K, 和 1500K 的 $f(E)$ 曲线）

例题：多能级电子的分布

- 假设电子能占据3个能级，能量间隔为 ΔE 。每个能级的容量相同，为 N 。电子总数为 $1.5 N$ 。求0 K时费米能级的位置。

- 温度升高时，会发生什么现象？

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$

温度不太高，可使用玻尔兹曼近似 $f(E) \sim A e^{-\frac{E}{k_B T}}$ $1 - f(E) \sim A e^{\frac{E}{k_B T}}$

温度很高，可使用线性近似 $f(E) \sim \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \frac{E - E_F}{k_B T}$

费米能级的特征

- 处于热平衡的粒子系统具有确定的费米能级
 - 温度、费米能级、粒子的能量分布，了解一个即可求另外两个
- 费米能级不是独立的参量，可通过温度和电子总数守恒计算
 - 电子总数守恒又叫做电中性条件；指的是，为了保持半导体的电中性，半导体中有多少电子
 - 掺杂施主可使电子变多，掺杂受主可使电子变少
- 费米能级通常会随温度改变

例题：简化的施主电离模型

- 假设电子能占据2个能级，能量间隔为 ΔE 。从低到高每个能级的状态数为 g_1 和 g_2 （ $g_1 \ll g_2$ ）。电子总数为 N 。求温度为 T 时电子占据高能级的数目。
- 低能级：施主能级；高能级：导带底

例题：简化的施主电离模型

- 假设电子能占据2个能级，能量间隔为 ΔE 。从低到高每个能级的状态数为 g_1 和 g_2 （ $g_1 \ll g_2$ ）。电子总数为 g_1 。求温度为 T 时电子占据高能级的数目。

设温度为 T 时低能级处有 $(1-t)g_1$ 个电子，高能级有 tg_1 个电子（电子数守恒）

满足费米分布 $g_1 f(E_1) = \frac{g_1}{e^{\frac{E_1 - E_F}{k_B T}} + 1} = (1 - t)g_1$ $g_2 f(E_2) = \frac{g_2}{e^{\frac{E_2 - E_F}{k_B T}} + 1} = t g_1$

因此
$$\frac{1}{e^{\frac{E_1 - E_F}{k_B T}} + 1} + \frac{g_2/g_1}{e^{\frac{\Delta E + E_1 - E_F}{k_B T}} + 1} = 1$$

可计算 E_F ，代入可得 t

例题：简化的施主电离模型

要通过 $\frac{1}{e^{\frac{E_1-E_F}{k_B T}} + 1} + \frac{g_2/g_1}{e^{\frac{\Delta E + E_1 - E_F}{k_B T}} + 1} = 1$ 解出 E_F

令 $p = e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$ $p_F = e^{\frac{E_1 - E_F}{k_B T}}$ $g = \frac{g_2}{g_1} \gg 1$

则 $\frac{1}{p_F + 1} + \frac{g}{p p_F + 1} = 1$ 解出 p_F

化简得到二次方程，取正根 $p_F = \frac{g - 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4gp}}{2p}$

高能级有 tg_1 个电子

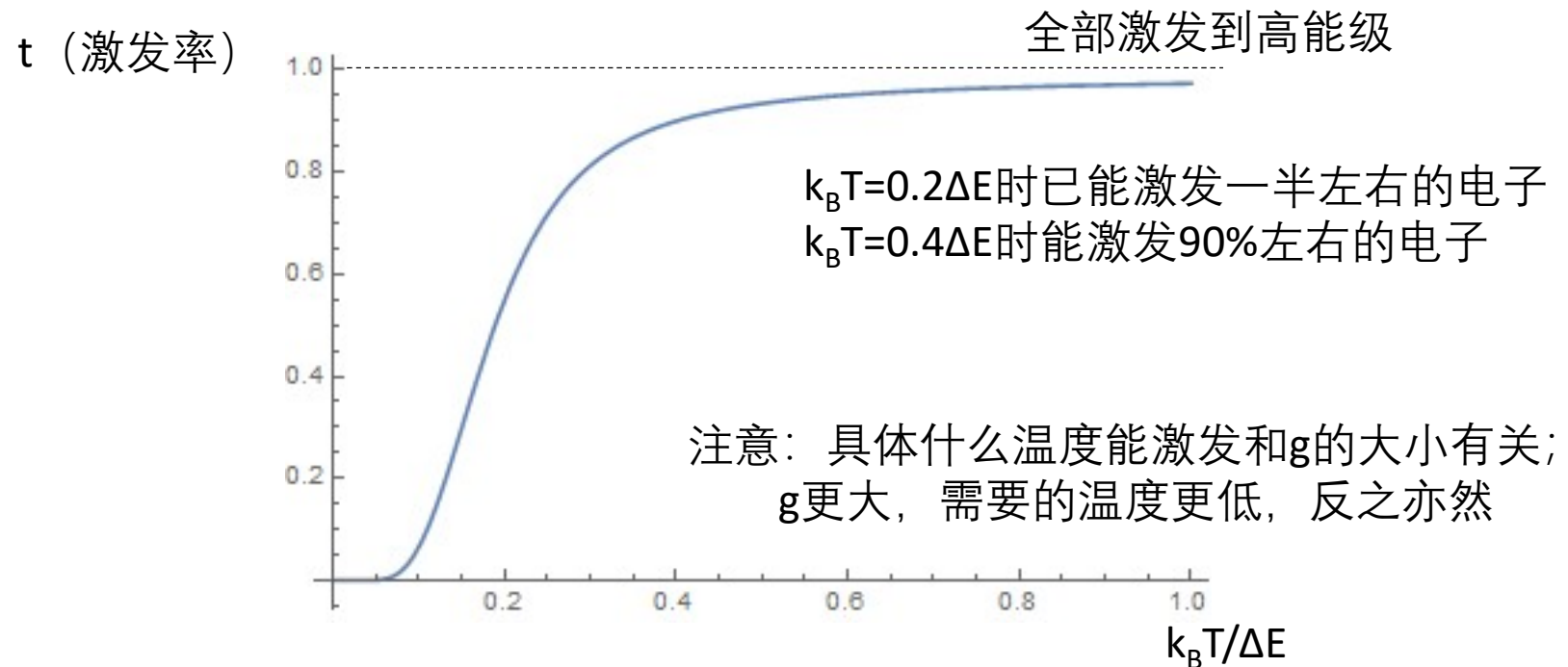
而 $t = \frac{g}{p p_F + 1} = \frac{2g}{g + 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4gp}} = \frac{2g}{g + 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4ge^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}}$

例题：简化的施主电离模型

高能级有 tg_1 个电子

$$t = \frac{2g}{g + 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4ge^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}} \quad g = \frac{g_2}{g_1} \gg 1$$

假设 $g = 100$ ，可画出 t 随 $k_B T$ 变化的曲线



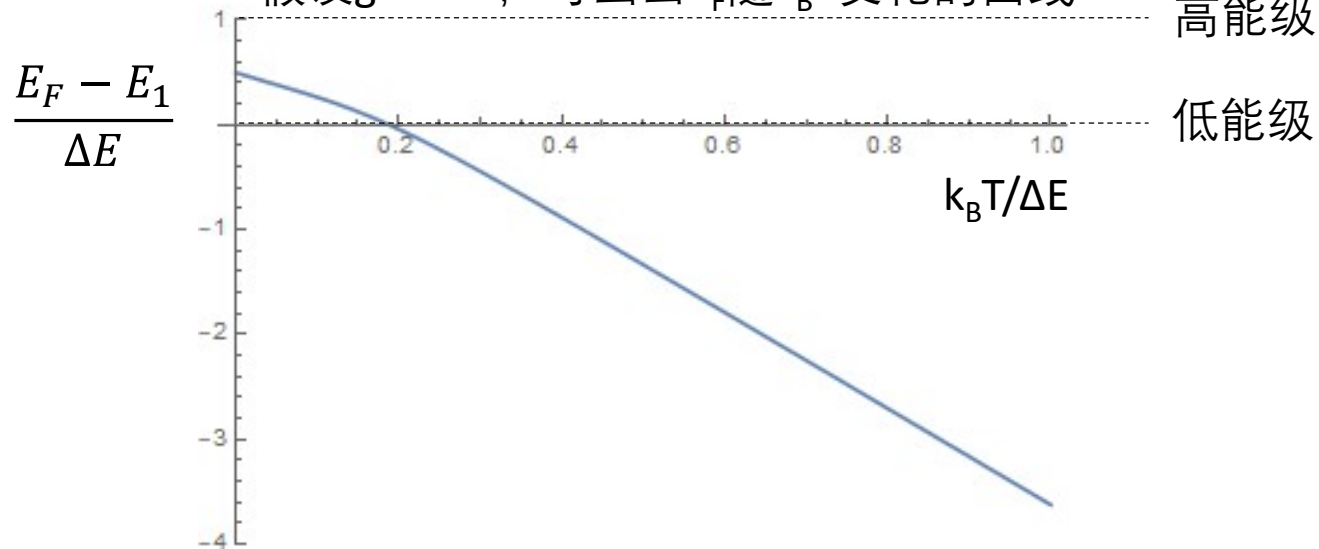
例题：简化的施主电离模型

费米能级怎么变？

$$p_F = e^{\frac{E_1 - E_F}{k_B T}} = \frac{g - 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4g}}{2p} = \frac{g - 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4ge^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}}{2e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}$$

$$\frac{E_F - E_1}{\Delta E} = -\frac{k_B T}{\Delta E} \log \frac{g - 1 + \sqrt{(g - 1)^2 + 4ge^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}}{2e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}$$

假设 $g = 100$ ，可画出 E_F 随 $k_B T$ 变化的曲线



例题：简化的施主电离模型

- 假设电子能占据2个能级，能量间隔为 ΔE 。从低到高每个能级的状态数为 g_1 和 g_2 （ $g_1 \ll g_2$ ）。电子总数为 g_1 。求温度为 T 时电子占据高能级的数目。
- $T=0$ ：全在低能级， E_F 位于两能级中间
- $T>0$ ：逐渐激发， E_F 逐渐下降。当 $k_B T$ 和 ΔE 大约在一个数量级时，基本激发到高能级
 - 例如， $g_2/g_1=100$ 时， $k_B T=0.4\Delta E$ 即可激发90%的电子

杂质电离定量理解（简化版）

- 温度为 T 时，电子会比基态多具有 $k_B T$ 数量级的能量
 - $k_B T = 0.086 \text{ meV}$ ($T = 1 \text{ K}$)
 - 室温 $k_B T = 26 \text{ meV}$ ($T = 300 \text{ K}$)
- Si能部分电离、Ge能基本全部电离
 - 在杂质浓度较低（状态数小）时，Si也基本全部电离

表 5 锗和硅内五价杂质的施主电离能 E_d (meV)

	P	As	Sb
Si	45	49	39
Ge	12.0	12.7	9.6

表 6 锗和硅中三价杂质的受主电离能 E_a (meV)

	B	Al	Ga	In
Si	45	57	65	157
Ge	10.4	10.2	10.8	11.2