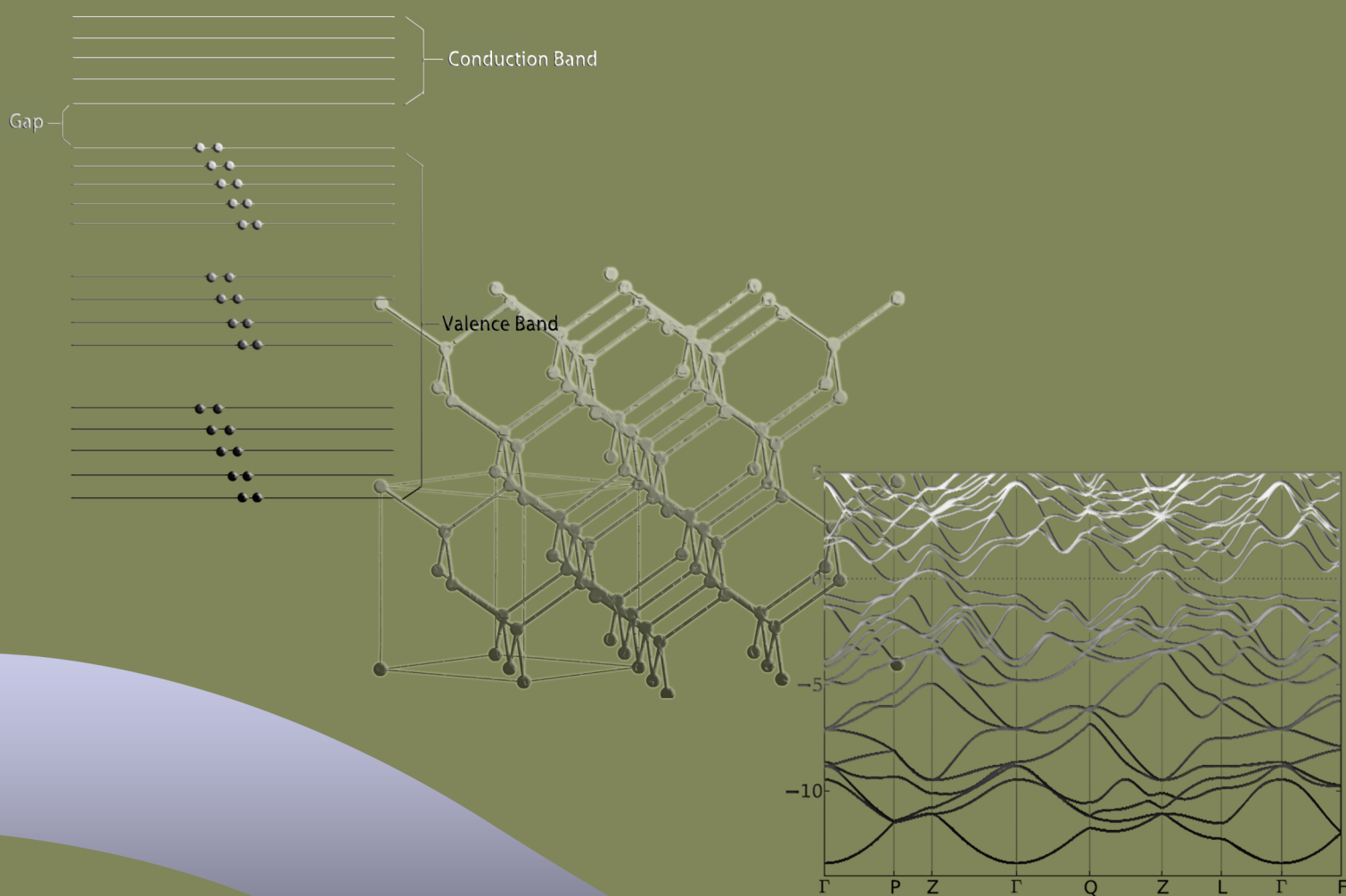


Queen Mary, University of London

School of Physics and Astronomy

自由电子气模型下的费米能级计算



一、自由电子气模型

关于自由电子模型的详细讨论，参见阎守胜版《固体物理基础》及《能带结构及态密度讨论》一文，这里需要指出的是自由电子气模型的基本假设，即忽略电子与离子实之间相互作用，同时忽略电子与电子之间的库伦力作用，简单的把金属自由电子当成气体处理，这一简化限制其在处理半导体材料问题上的应用，基于此假设，给出以下重要的关系式：

$$n = N_A \frac{Z\rho_m}{A} \dots\dots\dots \text{自由电子密度} \quad (1-1)$$

$$\frac{1}{n} = \frac{4}{3}\pi r_s^3 \dots\dots\dots \text{每个电子平均体积} \quad (1-2)$$

$$V = 0 \dots\dots\dots \text{势场为零（或常数）} \quad (1-3)$$

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ikr} \dots\dots\dots \text{波函数通解} \quad (1-4)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \dots\dots\dots \text{波矢} \quad (1-5)$$

$$\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \dots\dots\dots \text{能量本征值} \quad (1-6)$$

$$p = \hbar k \dots\dots\dots \text{动量} \quad (1-7)$$

其中最重要的一对儿关系是能量与动量之间的关系： $\epsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ ，是推导态密度函数 $g(\epsilon)$ 表达式过程中应用的最关键的关系式，应用周期边界条件，计算得到 k 空间态密度为： $\frac{1}{\Delta} = \frac{V}{8\pi^3}$ ，并且 k 的所有可能取值应该是构成了一个立方空间，但是由于实际材料内部电子数量很大，因此 k 的可能取值就很大， k 空间因此变成球空间，设 k 空间的最大取值为 k_F ，对应的球空间称为费米球则有如下关系：

$$2 \cdot \frac{1}{\Delta k} \cdot \frac{4}{3}\pi k_F^3 = N \Rightarrow k_F^3 = 3\pi^2 n \quad (1-8)$$

其中， N 表示费米球内总电子数， $n = \frac{N}{V}$ 为单位体积内电子数，相应的根据1-6及1-7式可以得到费米能量 $\epsilon_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$ ，费米动量 $p_F = \hbar k_F$ ，还可以得到费米温度 $T_F = \frac{\epsilon_F}{k_B}$ 以及费米速度 $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ 。

需要特别指出的是，费米能量是材料的一个重要的物理量，但是这里得到的所有与费米能量相关的物理量（包括费米能量自身）均是在绝对零度条件 $T=0K$ 下才成立的，他们共同表征了一种材料的本征属性。

接下来给出态密度 $g(\epsilon)$ 的表达式，首先在 k 空间内应有 $g(k) = 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3}$ ，因此有：

$$dN = 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \cdot 4\pi k^2 \cdot dk \quad (1-9)$$

根据1-6式，即可得到态密度的表达式：

$$g(\epsilon) = \frac{1}{\pi^2 \hbar^2} (2m^3 \epsilon)^{1/2} \quad (1-10)$$

二、 $T>0K$ 一般情形下费米能级的推导

在 $T>0K$ 的情况下，同样基于自由电子的基本假设，电子分布不再简单的遵循泡利不相容原理由低到高排布，自由电子以一定概率分布于 ϵ_i 至 $\epsilon_i + d\epsilon$ 能量区间，该分布由费米-狄拉克分布函数给

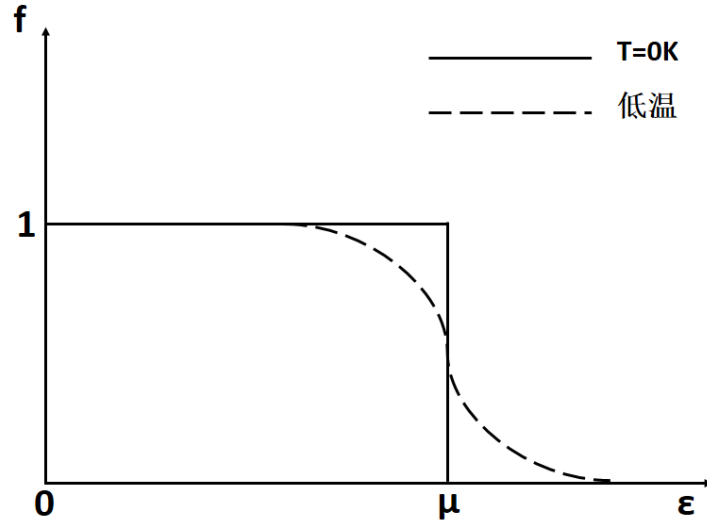


出：

$$f_i = \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon_i - \mu)}{k_B T}} + 1} \quad (2-1)$$

$$N = \sum_i f_i \quad (2-2)$$

其中 f_i 即为自由电子分布于 ϵ_i 至 $\epsilon_i + d\epsilon$ 能量区间的概率， μ 为材料化学势，下图给出了费米-狄拉克分布函数在 $T=0K$ 以及低温条件下的图示，从中可以看出，在低温条件下，只有能量值在化学势附



图一 费米-狄拉克分布在 $T=0K$ 以及低温条件下的图示

近时分布函数才与 $T=0K$ 条件有所区别，一部分在化学势底部靠近化学势的能级并未被占满，一部分电子以一定的概率分布于化学势之上。对于化学势 μ 随温度变化趋势，应该有：

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \mu = \epsilon_F \quad (2-3)$$

由此可见化学势 μ 与费米能量 ϵ_F 之间的紧密联系，因此化学势 μ 通常也被称作**费米能级**（Fermi Level），这里应该注意**费米能量**（Fermi Energy）与**费米能级**（Fermi Level）之间的联系与区别。

在 $T>0K$ 一般情况下，同时考虑费米-狄拉克分布与能态密度，容易得到体系中单位体积能量 u 与电子数 n 的表达式：

$$u = \int_0^\infty \epsilon f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \quad (2-4)$$

$$n = \int_0^\infty f(\epsilon) g(\epsilon) d\epsilon \quad (2-5)$$

综合式1-10、2-1以及2-5，对于特定材料，给定单位体积内的电子数（通常可由式1-1计算得到），可以反推出化学势（也即费米能级） μ 的表达式。



三、 半导体材料的情形

对于半导体材料，由于禁带宽度的存在，情况则复杂很多，首先自由电子气模型的适用性并不及金属材料，但是由于半导体材料禁带宽度很小，近似的可以应用自由电子气模型定性讨论费米能级的计算问题，更为严格的定量计算则需要进一步的数值模拟计算，此处不涉及。其次还是因为禁带宽度的存在，需要定义新的量方便计算：

$$\eta_c = \frac{\epsilon_F - \epsilon_C}{k_B T} \quad (3-1)$$

这样定义的目的是以导带底为基点，计算自导带底向上电子的分布，因为在半导体内，只有进入导带的电子才能够充当载流子，所以只有以导带底为基计算得到的载流子浓度才与真实的载流子浓度相对应。表达式与金属材料的情形基本相同：

$$n = \int_{\epsilon_C}^{\infty} f(\epsilon) g_C(\epsilon) d\epsilon \quad (3-2)$$

式中 $g_C(\epsilon)$ 表示导带能态密度，将导带能态密度以及费米-狄拉克分布函数表达式带入3-2式，可以简化为：

$$n = N_C \mathcal{F}_{1/2}(\eta_C) \quad (3-3)$$

其中， N_C 为材料的导带有效能态密度（对于特定材料而言是确定的）， $\mathcal{F}_{1/2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2}(\eta)$ 为约化的费米-狄拉克积分， N_C 及 $F_{1/2}(\eta)$ 表达式分别为：

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3-4)$$

$$F_{1/2}(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{1 + e^{\epsilon - \eta}} \quad (3-5)$$

对于金属材料而言，费米能级处于能带中，根据费米-狄拉克分布可知，电子有一定概率分布于费

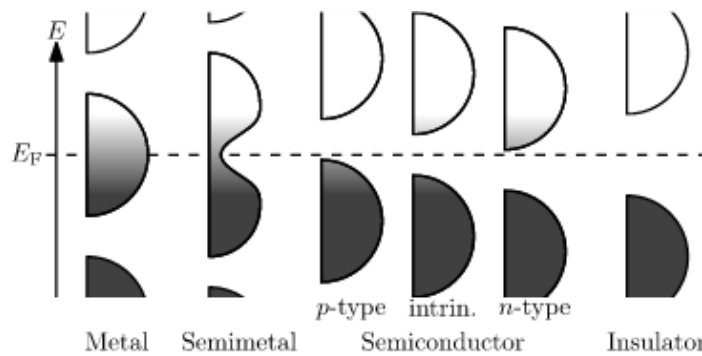


图 二 费米能级在金属、半导体以及绝缘体材料能带结构中的位置图示

米能级之上，因此导体材料有一定数量的电子作为载流子能够导电，对于半导体材料而言，分布函数与金属材料相同，不同的是半导体材料的费米能级存在于禁带中，导带底与费米能级之间存

在一定的能量差，使得电子成为分布于导带底部的载流子的概率降低，因此在未加外界条件的情况下，半导体导电能力较差，图二给出了从金属至绝缘体费米能级在能带结构中的位置。

还有一点需要指出，3-1式定义了以导带底能量 ϵ_C 为基的“费米能级（化学势）”，相应的也需要重新定义电子能量 ε 为：

$$\varepsilon = \frac{\epsilon - \epsilon_C}{k_B T} \quad (3-6)$$

更重要的是，导带能态密度 $g(\epsilon)$ 并没有按照3-6式对应的变换方式写成 $g(k_B T \varepsilon + \epsilon_C)$ 而是直接写成了 $g(k_B T \varepsilon)$ 的形式，这主要是因为在处理半导体材料的能带结构问题时，实际上考虑的是有效载流子浓度的问题，对于内禀半导体而言，一般情况下并不存在能够自由移动导电的载流子，在计算过程中应该把内禀半导体看成是一个“内核”，因此载流子浓度的计算就要以导带底为零点向上计算能态密度，这样按3-2式计算（注意式中还未进行3-6式的变换，因此积分下限为 ϵ_C 而不是0）得到的才与实际的载流子（一般由外界掺杂产生）浓度相对应。

