费米能级推导并解释其与温度的关系

费米-狄拉克分布

量子统计中费米子所遵循的统计规律，使用统计规律的前提为系统中各粒子之间的相互作用可以忽略不计。

我们首先给出费米分布函数：

$$f(E)=\frac{1}{e^{(E-E_F)/kT}+1} \tag{1}$$

其中各物理量解释如下：

$f(E)$：表示一个电子占据能量为E的本征态的几率，其值为0~1

E_F：称为费米能级，由整个系统决定

k：玻尔兹曼常数

另外，我们将引入态密度的概念$N(E)$:电子能级为准连续分布的情况下，单位能量间隔内的电子态数目。

费米能级E_F推导

在0K的极限温度下,没有热激发，根据电子总数等于所有能量位置态密度的积分，我们有：

$$N=\int_0^{E_F^0} N(E)dE \tag{2}$$

而当温度在大于0K的有限温度下时，根据能态密度函数我们可以得到：

$$N=\int_0^{\infty} f(E)N(E)dE \tag{3}$$

对于(3)式积分，我们利用换元与分部积分处理：

我们引入：

$$Q(E)=\int_0^{E} N(E)dE \tag{4}$$

那么(2)转变为：

$$N=f(E)Q(E)|_0^{\infty}+\int_0^{\infty} Q(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE=\int_0^{\infty} Q(E)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE \tag{5}$$

将(1)式的费米分布函数式代入

$$-\frac{\partial f}{\partial E}=\frac{1}{\left[e^{(E-E_F)/kT}+1\right]\left[e^{-(E-E_F)/kT}+1\right]} \tag{6}$$

观察得到，(6)式为偶函数，在后面化简中我们将用到这个性质。

同时，对$Q(E)$进行在E_F泰勒展开：

$$Q(E)=Q\left(E_F\right)+Q'\left(E_F\right)\left(E-E_F\right)+\frac{1}{2}Q''\left(E_F\right)(E-E_F)^2 \tag{7}$$

将(6)、(7)代入(5)式中：

$$N=Q\left(E_F\right)\int_{-\infty}^{\infty}\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE+Q'\left(E_F\right)\int_{-\infty}^{\infty}\left(E-E_F\right)\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE+\frac{1}{2}Q''\left(E_F\right)\int_{-\infty}^{\infty}\left(E-E_F\right)^2\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE$$

根据(6)式偶函数的性质，第一项中$\int_{-\infty}^{\infty}(-\frac{\partial f}{\partial E})dE=1$，第二项为0，于是化简得到：

$$N=Q\left(E_F\right)+\frac{1}{2}Q''\left(E_F\right)\int_{-\infty}^{\infty}\left(E-E_F\right)^2\left(-\frac{\partial f}{\partial E}\right)dE=Q(E_F)\frac{\pi^2}{6}Q''\left(E_F\right)(kT)^2 \tag{8}$$

又根据(2)中绝对零度下的情况，得到：

$$Q\left(E_F^0\right)=Q\left(E_F\right)+\frac{\pi^2}{6} Q''\left(E_F\right)(kT)^2 \tag{9}$$

到这里我们就已经获得了$Q(E_F)$与$Q(E_F^0)$之间的关系，下面只需要把E_F用E_F^0表示出来即可。为了实现这一点，我们仍然采用泰勒展开：

$$\begin{aligned} & Q\left(E_F\right) \approx Q\left(E_F^0\right)+Q'\left(E_F^0\right)\left(E_F-E_F^0\right) \\ & Q''\left(E_F\right) \approx Q''\left(E_F^0\right)\end{aligned} \tag{10}$$

将(10)式代入(9)式并化简，得到：

$$\begin{aligned} E_F &= E_F^0-\left(\pi^2/6\right)\left(\frac{Q''}{Q'}\right)_{E_F^0}(k)^2 \\ &= E_F^0\left\{1-\frac{\pi^2}{6} E_F^0\left[\frac{d}{dE} \ln Q'(E)\right]_{E_F^0}(kT)^2\right\} \\ &= E_F^0\left\{1-\frac{\pi^2}{6 E_F^0}\left[\frac{d}{dE} \ln N(E)\right]_{E_F^0}(kT)^2\right\}\end{aligned} \tag{11}$$

进一步地，对于近自由电子而言，态密度满足以下关系：

$$N(E) \propto E^{1/2} \tag{12}$$

我们得到在近自由电子近似下的费米能级表达式：

$$E_F=E_F^0\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_T}{E_F^0}\right)^2\right] \tag{13}$$

费米能级与温度的关系

根据(13)式，我们已经可以非常清楚的发现，费米能级与温度的关系了，即随着温度的升高，费米能级是降低的。

听起来这是有点反常识的，但是我们只要理解E_F的物理含义就不难发现症结所在。E_F定义是当电子落于其上的概率是50%。定性地来说，不妨假设在TK温度下，仍保持原先0K温度下的费米面位置不变，即$E_F=E_F^0$。那么当温度升高时，会产生热激发，让费米面附近出现填充。

根据(6)式：

$$-\frac{\partial f}{\partial E}=\frac{1}{\left[e^{\left(E-E_F\right)/kT}+1\right]\left[e^{-\left(E-E_F\right)/kT}+1\right]} \tag{6}$$

我们知道在费米能级上下电子增减的几率应当是相同的，然而近自由电子近似情况下，$N(E)$会随着E增大而增大，所以为了补偿这部分增大量，E_F势必会有一个减小。