

固体物理学

奥山 直樹

2006 年度

<http://www.fedu.uec.ac.jp/~okuyama/ssp.pdf>

目次

1	序論	4
1.1	原子の構造	4
1.1.1	元素の周期表	4
1.1.2	シュレーディンガー方程式	4
1.1.3	水素原子模型	6
1.2	原子の電子配置	7
1.2.1	電子配置とエネルギーレベル	7
1.2.2	固体のタイプと電子配置	8
1.3	固体の原子配列	8
1.3.1	結晶とアモルファス	8
1.3.2	原子の周期的配列	8
1.3.3	結晶面の指数表示	9
1.3.4	簡単な結晶構造	9
1.4	自由電子模型	9
1.5	状態密度	11
2	電子の統計	13
2.1	理想気体	13
2.2	2つの計算技術	14
2.2.1	ラグランジュの未定係数法	14
2.2.2	スターリングの公式	15
2.3	マクスウェル-ボルツマン分布	15
2.4	フェルミ-ディラック分布	19
2.5	フェルミ分布関数の性質	21
2.6	ボーズ-アインシュタイン分布	23
2.7	ボーズ分布関数の性質	24
2.7.1	温度に対するボーズ分布関数の挙動	24
2.7.2	ボーズ-アインシュタイン凝縮	26
3	エネルギーバンド	28
3.1	ブロッホの定理	28
3.2	クローニッヒ-ペニーのモデル	30
3.3	クローニッヒ-ペニーモデルの考察	32
3.4	バンドギャップとブリルアンゾーン	34

3.5	ブリルアンゾーンに含まれる状態数	35
3.6	有効質量	36
3.7	バンド電子の運動	37
4	電気伝導	40
4.1	金属の電気伝導	40
4.1.1	金属の電子密度	40
4.1.2	オームの法則	41
4.1.3	衝突時間	43
4.1.4	緩和時間, 衝突時間, 平均自由行程	43
4.1.5	電子散乱と金属の抵抗率	45
4.2	半導体の電気伝導	46
4.2.1	正孔 Positive hole	46
4.2.2	半導体のキャリア密度	47
4.2.3	ドナーとアクセプタ	49
4.2.4	キャリアの拡散	50
4.2.5	アインシュタインの関係	51
4.2.6	電流密度の式	51
4.2.7	p - n 接合の熱平衡条件	52
5	誘電体の基本的性質	55
5.1	電気分極	55
5.2	電束密度 $\vec{D}$	56
5.3	$\vec{E}$ と $\vec{D}$ の関係	57
5.4	誘電率	58
5.4.1	原子の電子分極	58
5.4.2	固体の電子分極	59
5.4.3	イオン分極	60
5.4.4	配向分極	61
5.5	誘電率の周波数依存性	61
5.5.1	誘電分散	61
5.5.2	周波数帯と分極メカニズムの関係	63
5.5.3	誘電損	63
5.6	強誘電体	64
5.7	自発分極	64
5.8	圧電効果 (piezoelectricity)	65
6	磁性体の基本的性質	66
6.1	磁気現象	66
6.1.1	磁気モーメント	66
6.1.2	磁化と磁束密度	67
6.2	電子, 原子核の磁気モーメント	68
6.2.1	電子の軌道磁気モーメント	68
6.2.2	電子のスピン磁気モーメント	68

6.2.3	原子核の磁気モーメント	68
6.3	磁性の種類	69
6.4	強磁性材料	69
6.4.1	強磁性の起源	69
6.4.2	強磁性体の特徴	70
7	超伝導	72
7.1	超伝導現象	72
7.1.1	抵抗のない回路	72
7.1.2	完全導体の磁氣的性質	73
7.1.3	超伝導体の磁氣的性質	73
7.1.4	超伝導体の光学的性質	74
7.2	超伝導体のミクロな性質	74
7.2.1	電子対の形成	74
7.2.2	エネルギーギャップ	74
7.3	超伝導のトンネル効果	75
7.4	高温超伝導体	75

Chapter 1

序論

1.1 原子の構造

1.1.1 元素の周期表

周期表：別図 1

1.1.2 シュレーディンガー方程式

粒子性と波動性をあわせもつ電子などの粒子の挙動は次のシュレーディンガー (Shroedinger) 方程式で記述される.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

ポテンシャルエネルギー V が時間 t に依存しないとすると, この偏微分方程式は位置 $\vec{r}$ に関する方程式と時間 t に関する方程式の 2 つの微分方程式に分離できる. いま, 波動関数 $\Psi(\vec{r}, t)$ を位置の波動関数 $\psi(\vec{r})$ と時間の波動関数 $\phi(t)$ の積で表される, すなわち $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\phi(t)$ と仮定して, これを式 (1.1) に代入すると

$$i\hbar \psi(\vec{r}) \frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2 \phi(t)}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \psi(\vec{r}) \phi(t) \quad (1.2)$$

上の式の両辺を $\psi(\vec{r}, t)$ で割ると

$$i \frac{\hbar}{\phi(t)} \frac{d\phi(t)}{dt} = -\frac{\hbar^2}{2m \psi(\vec{r})} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(\vec{r}) \quad (1.3)$$

この式の左辺は時間にのみ依存し, 右辺は位置にのみ依存する. $\vec{r}$ と t は独立に選ぶことができるから, この式の両辺は一定になるはずで, その値を E とする.

時間に依存する方程式は

$$i\hbar \frac{d\phi(t)}{dt} = E \phi(t) \quad (1.4)$$

となり, その解は

$$\phi(t) = C \exp \left(-i \frac{E}{\hbar} t \right) \quad (1.5)$$

と与えられる. 位置にのみ依存する方程式は

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.6)$$

と表される。解 (1.5) の定数 C は ψ を規格化するように選ぶ。このようにして波動方程式 (1.1) の、ポテンシャルエネルギー V が時間 t に依存しない場合の解として

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (1.7)$$

が得られる。

ところで、 $i\hbar\partial/\partial t$ は全エネルギー演算子であり、 E はその演算子の固有関数 $\phi(t)$ の固有値である。一方、演算子 $-(\hbar^2/2m)\nabla^2 + V(\vec{r})$ は時間を含まない固有関数 $\psi(\vec{r})$ の全エネルギー演算子で、 $i\hbar\partial/\partial t$ に等価である。2つの演算子は、同じエネルギー固有値 E をもつことがわかる。エネルギー固有関数 $\psi(\vec{r})$ は、粒子の定常状態を表しているといえる。角振動数 ω とすると、関係 $E = \hbar\omega$ を使って、波動関数 $\Psi(\vec{r}, t)$ を

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})e^{-i\omega t} \quad (1.8)$$

と表すことができる。

補足説明

式 (1.1) で記述されるシュレーディンガー方程式

$$i\hbar\frac{\partial\Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t)\Psi(\vec{r}, t)$$

を考察する。

古典力学では、運動する質量 m の粒子の全エネルギー E は次のように与えられる。

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + V = \frac{p^2}{2m} + V \quad (1.9)$$

第1項は運動エネルギー、第2項はポテンシャルエネルギーである。ポテンシャルは重力場であれば位置エネルギー、静電場であれば静電エネルギーである。 $p = mv$ は運動量である。Plank が黒体放射スペクトルの説明に提唱し、Einstein が光電効果を説明するのに用いた、光の粒子性を表す関係式

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.10)$$

と、de Broglie が粒子の粒子性と波動性を関係づけた仮説

$$p = h/\lambda = \hbar k, \quad k = 2\pi/\lambda \quad (1.11)$$

を使って、式 (1.9) を書き直すと

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}k^2 + V = \hbar\omega \quad (1.12)$$

となる。

いま、1次元波動の振幅の時間的空間的变化 $\Psi(x, t)$ を

$$\Psi(x, t) = Ce^{i(kx - \omega t)} \quad (1.13)$$

で表すと、次の対応関係が成り立つ。

$$\frac{\partial\Psi}{\partial x} = ik\Psi \Rightarrow k \rightarrow -i\frac{\partial}{\partial x} \quad (1.14)$$

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} = -k^2\Psi \Rightarrow k^2 \rightarrow -\frac{\partial^2}{\partial x^2} \quad (1.15)$$

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -i\omega\Psi \Rightarrow E = \hbar\omega \rightarrow i\hbar\frac{\partial}{\partial t} \quad (1.16)$$

これらの対応関係を式 (1.12) に代入すると

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V \quad (1.17)$$

のような、偏微分演算子方程式が得られる。これを 1 次元波動 $\Psi(x, t)$ に作用すると

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V \Psi(x, t) \quad (1.18)$$

のように、1 次元シュレーディンガー方程式が得られる。すなわち、シュレーディンガー方程式は、古典的力学エネルギーの式で全エネルギーと運動量を

$$E \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}, \quad \vec{p} \rightarrow -i\hbar \nabla \quad (1.19)$$

のように微分演算子に対応させ、波動関数 Ψ に作用して得られたものであることが推測できる。

1.1.3 水素原子模型

正電荷をもつ原子核が中心にあって、そのまわりを電子が取り囲こみ、原子核と電子の間にのみクーロン (Coulomb) 相互作用が存在するような原子模型を水素原子模型という。水素原子模型の電子の定常状態における波動関数 $\psi(\vec{r})$ は、次の波動方程式を満たす。

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (1.20)$$

ただし m は電子の質量、左辺カッコ内の第 1 項は電子の運動エネルギー $p^2/2m$ に対応する微分演算子、第 2 項 $V(\vec{r})$ は原子核と電子の間のクーロンエネルギーで

$$V(\vec{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.21)$$

である。ここで Z は原子番号である。式 (1.20) の E は波動関数 $\psi(\vec{r})$ に対応した電子の全エネルギーである。式 (1.20) は極座標 (r, θ, ϕ) 使って解析的に解くことができ、波動関数 ψ と全エネルギー E は次のように、整数の組で指定される離散的な値をとる。

$$\begin{aligned} \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) &= R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \\ n &= 1, 2, 3, \dots; \quad l = 0, 1, 2, \dots, n-1; \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \end{aligned} \quad (1.22)$$

$$E_n = -\frac{Z^2 m e^4}{8\epsilon_0^2 \hbar^2 n^2} = -13.6 \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \text{ eV} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (1.23)$$

ここで、関数 $R_{nl}(r)$ はラゲール (Laguerre) 陪関数を使って、また $\Theta_{lm}(\theta)$ はルジャンドル (Legendre) 陪関数を使って、それぞれ表される。また $\Phi_m(\phi)$ は ϕ の正弦関数である。

水素型原子の電子の波動関数と全エネルギーは、それぞれ式 (1.22) と式 (1.23) で与えられる。整数 n, l, m は量子数 (quantum number) とよばれる。量子数 (n, l, m) は電子の 1 つの軌道に対応し、1 つの軌道には 2 個の電子が入ることができる。1 つの軌道に入った 2 個の電子は、さらにスピン (spin) 量子数 $s = +1/2, -1/2$ で区別される。これらの量子数を次の表にまとめる。

n	主量子数 (principal quantum number)
l	方位量子数 (azimuthal quantum number)
m	磁気量子数 (magnetic quantum number)
s	スピン量子数 (spin quantum number)

各量子数と全エネルギーとの関係は次のようになる.

$n(\text{shell})$	l	m	s	E
1(K)	0(s)	0	-1/2, 1/2	E_1
2(L)	0(s)	0	-1/2, 1/2	E_2
	1(p)	-1, 0, 1	-1/2, 1/2	
3(M)	0(s)	0	-1/2, 1/2	E_3
	1(p)	-1, 0, 1	-1/2, 1/2	
	2(d)	-2, -1, 0, 1, 2	-1/2, 1/2	
4(N)	0(s)	0	-1/2, 1/2	E_4
	1(p)	-1, 0, 1	-1/2, 1/2	
	2(d)	-2, -1, 0, 1, 2	-1/2, 1/2	
	3(f)	-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3,	-1/2, 1/2	
...	...	...	...	...

(n, l) で指定される電子の軌道は, 原子軌道とよばれ, $|\psi_{n,l}(r, \theta, \psi)|^2$ は位置 (r, θ, ψ) に電子の存在する確率を表す. 原子軌道の空間分布を別図 2 に示す.

水素原子の $1s$ 軌道にある電子は, 空間的に球対称な分布をしているが, その古典的な軌道半径を評価してみよう. 電子を質量 m の質点とみなし, 半径 r で回転運動をしているとすると, 電子に働く円心力 F は

$$F = \frac{mv^2}{r} = mr\omega^2 \quad (1.24)$$

で与えられる. いま運動エネルギー E と速度 v の関係は古典的に $E = (1/2)mv^2$ で与えられ, 角速度 ω とはアインシュタイン (Einstein) の関係 $E = \hbar\omega$ で与えられるとすると, 式 (1.24) から次の関係が得られる.

$$r^2 = \frac{v^2}{\omega^2} = \left(\frac{2E}{m} \right) / \left(\frac{E^2}{\hbar^2} \right) = \frac{2\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{E} \right) \quad (1.25)$$

ここで E は水素原子の $1s$ 軌道の条件 $Z = 1, n = 1$ を式 (1.23) に代入したものとし, そのときの軌道半径を $r = a_0$ とすると

$$a_0 = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon_0}{e^2m} = 0.053 \text{ nm} \quad (1.26)$$

が得られる. これはボーア半径 **Bohr radius** として知られ, 量子論の水素原子基底状態 ($1s$ 軌道) における有効電子半径に相当する.

1.2 原子の電子配置

1.2.1 電子配置とエネルギー レベル

電子の状態は 1 組の量子数 (n, l, m, s) によって区別される. パウリ (Pauli) の排他律によれば, 同一の状態に 2 個以上の電子が入ることはできない. 電子や陽子 (プロトン) のように半整数のスピン量子数 ($s = 1/2, 3/2, \dots$) をもつ粒子はパウリの排他律に従うが, フォノンやフォトンのような整数スピン量子数 ($s = 0, 1, \dots$) をもつ粒子はパウリの排他律には従わない. パウリの排他律に従う粒子はフェルミ (Fermi) 粒子とよばれ, パウリの排他律に制約されない粒子はボーズ (Bose) 粒子とよばれる.

パウリの排他律に従って, エネルギーの低い状態から順に電子をつめて得られる, 原子の電子配置とエネルギー レベルを別図 3 に示す.

1.2.2 固体のタイプと電子配置

半導体, 絶縁体: 第 14 族 (IVb), 第 16 族 (VIb) の元素のように価電子が偶数である.

半金属: 第 15 族 (Vb) の元素のように価電子が奇数である.

単純金属: d 殻が空であるか, 満たされている.

遷移金属: d 殻が一部満たされている.

1.3 固体の原子配列

1.3.1 結晶とアモルファス

原子配列の極端として, 固体には結晶とアモルファスがある. 理想結晶と理想アモルファスは, 次のように定義される.

- 結晶

結晶とは原子配列に長距離秩序のある固体である. すなわち, 格子ベクトルを $\vec{a}$ とすると, 結晶中の位置に依存する物理量 $f(\vec{r})$ は次のように周期 $\vec{a}$ の周期関数である.

$$f(\vec{r}) = f(\vec{r} + n\vec{a}) \quad (1.27)$$

- アモルファス

アモルファスとは原子配列に長距離秩序が無く, 原子の短距離秩序のみを保持して構成される固体状物質である. 短距離秩序とは最近接原子との位置関係のみが不変なことである. 共有結合原子の場合には, 注目する原子と最近接原子の結合 (ボンド) 距離および結合 (ボンド) 角が常に一定になる. 短距離秩序だけでも, Si などの 4 配位共有結合原子は巨視的な連続ランダムネットワークを作りうることを示されている (CRN モデル).

1.3.2 原子の周期的配列

3 次元の空間では, 格子ベクトル $\vec{a}$ として 3 個の基本並進ベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ を使い, 結晶並進ベクトル $\vec{T}$ を次のように表すことができる.

$$\vec{T} = u_1\vec{a}_1 + u_2\vec{a}_2 + u_3\vec{a}_3 \quad (1.28)$$

ここで u_1, u_2, u_3 は任意の整数である. したがって

$$\vec{r}' = \vec{r} + \vec{T} \quad (1.29)$$

とすると, $\vec{r}'$ からみた原子配列は, $\vec{r}$ からみたときと同じである. 式 (1.29) によって定義される点 $\vec{r}$ の集合が格子 **lattice** である. 単位になる原子グループが格子点に貼りついて, 空間に配列したものが結晶構造 **crystal structure** である. その原子グループは単位構造 **basis** とよばれている. すなわち

$$\text{lattice} + \text{basis} = \text{crystal structure} \quad (1.30)$$

と表すことができる. またベクトル $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ で表される平行平面体は 単位格子 **unit cell** とよばれ, 大きさ a_1, a_2, a_3 は, それぞれの基本軸の 格子定数 **lattice constant** とよばれる.

1.3.3 結晶面の指数表示

結晶面の向きは面内の直線上にない3点で定義できるが、3点がそれぞれ3つの基本軸上にあれば、その面は格子定数 a_1, a_2, a_3 で特定できる。しかし、構造解析のためには、次の規則によって決定される指数 (index) によって面を特定するのが便利である。

- 結晶面の結晶軸との切片を格子定数 a_1, a_2, a_3 を単位として求める。
- 求めた数値の逆数を通分して、もっとも小さい整数の組にする。この1組の3整数を (hkl) のようにカッコで囲んだものを面指数とよぶ。

たとえば切片が 4, 1, 2 であれば、それらの逆数は $1/4, 1, 1/2$ であり、最小の3整数は (142) である。切片が無限大であれば、対応する指数はゼロである。切片が負軸上にある場合は、対応する指数の上にマイナスをつけて $(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ のように表す。立方結晶の面, (100), (010), (001), ($\bar{1}$ 00), (0 $\bar{1}$ 0), (00 $\bar{1}$) は、対称性の上から等価であり、それらの面の集合を $\{100\}$ のように表す。

結晶の中のある方向の指数 $[hkl]$ は、その方向のベクトルの、軸に関する成分の比をもつ、最小の整数の組になっている。 $\vec{a}_1$ は $[100]$ であり、 $-\vec{a}_1$ は $[\bar{1}00]$ である。立方結晶においては方向 $[hkl]$ は面 (hkl) に垂直であるが、このことは他の結晶系でも一般に成り立つことではない。

1.3.4 簡単な結晶構造

1. 金属：面心立方 (fcc) 構造, 体心立方 (bcc) 構造, 六方最密 (hcp) 構造
2. 共有結合結晶：ダイヤモンド構造, 硫化亜鉛構造
3. イオン結晶：NaCl 構造, CsCl 構造
4. 分子結晶：Van der Waals 結晶

1.4 自由電子模型

固体の電子的性質を支配するのは価電子である。この価電子の構造を取扱う方法として、固体内の価電子を自由電子としての性質に重点をおく方法と、化学結合の状態に重点をおく方法が考えられる。自由電子で近似する方法は金属の電子を考える場合に、また化学結合を形成するために原子に強く束縛されているとして取扱う方法は共有結合固体の電子を考える場合に、それぞれ都合がよい。原子に強く束縛された取扱いは、アモルファス固体の電子を考える場合にも適用できる。ここでは金属や結晶半導体の電子の挙動を考察するのに有用な自由電子について考える。

自由電子の考え方

波動方程式 式 (1.6) のポテンシャルエネルギー $V(\vec{r})$ をゼロとすると、定常状態の波動関数 $\psi(\vec{r})$ は自由電子の波動関数になる。すなわち

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = E\psi \quad (1.31)$$

この波動方程式を、直交座標系 $\{x, y, z\}$ で解く。式 (1.31) を次のように書き換える。

$$\Delta\psi = -\frac{2mE}{\hbar^2}\psi \equiv -k^2\psi, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.32)$$

ここで、波動関数 $\psi(\vec{r})$ と係数 k^2 を

$$\psi(\vec{r}) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z), \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 \quad (1.33)$$

のように表すと、各座標について次の微分方程式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \psi_x(x)}{\partial x^2} &= -k_x^2 \psi_x(x), & \frac{\partial^2 \psi_y(y)}{\partial y^2} &= -k_y^2 \psi_y(y) \\ \frac{\partial^2 \psi_z(z)}{\partial z^2} &= -k_z^2 \psi_z(z) \end{aligned} \quad (1.34)$$

この解は

$$\psi_x(x) = C_{k_x} e^{ik_x x}, \quad \psi_y(y) = C_{k_y} e^{ik_y y}, \quad \psi_z(z) = C_{k_z} e^{ik_z z} \quad (1.35)$$

であり、ベクトルで表示すると

$$\psi_k(\vec{r}) = C_k e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (1.36)$$

となり、 $\psi(\vec{r})$ は波数 $\vec{k}$ の平面波を表すことがわかる。また式 (1.31) の固有値 E は波数 k との対応を明示して E_k と表示すると、

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.37)$$

この関係式にド・ブロイ (de Broglie) の関係 $p = h/\lambda = \hbar k$ を適用すると

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (1.38)$$

となり、固有値 E は質量 m の自由粒子の運動エネルギーに等しいことがわかる。ド・ブロイの関係は質量 m の粒子が速度 v で運動しているときの運動量 p と、その粒子の対応する波動の波長 λ を対応づけた仮説である。運動量と波長を関係づける h はプランク (Plank) の定数とよばれ、 6.6×10^{-34} Js である。 $h \rightarrow 0$ とすると量子論は古典論になる。

結晶中の電子の波数 k は電子波の振幅が結晶の端でゼロになる波長 λ の逆数 (定義により $2\pi/\lambda$) で与えられる。簡単のために、一次元の結晶を考え、波動関数を

$$\psi_k(x) = C_k \sin(kx) \quad (1.39)$$

としよう。結晶の長さを L とすると、 $\psi_k(L) = 0$ を与える k は、

$$\sin(kL) = 0 \quad (1.40)$$

$$k = 0, \pm \frac{\pi}{L}, \pm \frac{2\pi}{L}, \pm \frac{3\pi}{L}, \dots, \pm \frac{n\pi}{L}, \dots \quad (1.41)$$

つぎに格子定数 a 、長さ $L = Na$ の 1 次元結晶を考える。結晶内部の電子状態を扱うには、結晶端の効果を解消し、それにかえて周期的境界条件を使う。すなわち

$$\psi(x + L) = \psi(x) \quad (1.42)$$

この場合とることのできる波数 k は、

$$k = 0, \pm \frac{2\pi}{a} \frac{1}{N}, \pm \frac{2\pi}{a} \frac{2}{N}, \dots, \pm \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \dots \quad (1.43)$$

各々の波数 k に対応するエネルギー E_k をスピンを考慮して 2 個の電子が占有することができる。すなわち 1 組の波数 k とスピン s を指定すると 1 個の電子の状態が決まる。このように固体中では波数 k を電子の量子数として使うことができる。

1.5 状態密度

前節で固体の中では、境界条件を満足する電子の波数 k が電子のよい量子数であることを説明した。すなわち、任意の波数 k はスピンを考慮して、2 個の電子のエネルギー E_k を指定する。周期的境界条件を採用すると、波数 k_i と隣の波数 k_{i+1} の間隔

$$\Delta k = k_{i+1} - k_i = \frac{2\pi}{a} \frac{i+1}{N} - \frac{2\pi}{a} \frac{i}{N} = \frac{2\pi}{a} \frac{1}{N} = \frac{2\pi}{L} \quad (1.44)$$

は 1 電子状態の占める波数領域であり、スピンを含めて 2 個の電子がこの領域を占有することができる。3 次元の波数空間 (k -空間) では、1 電子の占める領域は

$$(\Delta k)^3 = \left(\frac{2\pi}{L} \right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{V} \quad (1.45)$$

である。したがって、3 次元の波数空間における電子の状態の数密度、すなわち k -空間における単位体積中の $(\Delta k)^3$ の個数は、スピンを含めて

$$\frac{2V}{(2\pi)^3} \quad (1.46)$$

となる。ここで電子のエネルギー E と状態数の関係を求めよう。いま $E \sim E + dE$ の間にある電子の単位体積当たりの状態数 $d\Omega(E)$ を

$$d\Omega(E) = g(E)dE \quad (1.47)$$

と表すと、エネルギー 0 から E までの状態の総数は、それらのエネルギーに対応する k -空間と次のように関係づけることができる。

$$\Omega(E) = \int_0^E g(E)dE = \left(\frac{2V}{(2\pi)^3} \int_{k_0}^{k_E} d\tau_k \right) / V = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{k_0}^{k_E} d\tau_k \quad (1.48)$$

ここで $d\tau_k$ は k -空間の体積素片である。いま自由電子模型にしたがえば

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.49)$$

であるから、エネルギー E は波数 k に対して球対称であり

$$k_E = \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{1/2} E^{1/2} \quad (1.50)$$

である。また体積素片 $d\tau_k$ は

$$d\tau_k = d \left(\frac{4\pi}{3} k^3 \right) \quad (1.51)$$

と表せるので、式 (1.48) の右辺の積分は

$$\int_{k_0}^{k_E} d\tau_k = \int_0^{k_E} d\tau_k = \frac{4\pi}{3} k_E^3 \quad (1.52)$$

となり、

$$\Omega(E) = \int_0^E g(E)dE = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{3/2} \quad (1.53)$$

を得る。上式の両辺をエネルギー E で微分すると

$$g(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.54)$$

となる. $g(E)$ は単位体積, 単位エネルギー幅にある自由電子の状態数を表していて, 状態密度 (density of states, **DOS**) と呼ばれる.

演習問題

1. 別図の周期表に原子番号と元素記号を記入せよ.
2. 第 14 族 (IVb 族) 元素 (C, Si, Ge, Sn, Pb) の電子配置を書け.
3. 原子番号 21 から 28 までの元素の電子配置を書け.
4. 固体物質を一様な原子数密度 $N(\text{m}^{-3})$ をもつ連続体とみなすことにする. 一つの原子に注目し, その原子から半径 r と半径 $r + dr$ の球殻に含まれる原子数 $dn(r)$ の dr に対する比を動径分布関数 $\rho(r)$ という. $\rho(r)$ を求めよ.
5. x 軸の正の方向に進む波を進行波とし, その逆を反射波とすると, 波動

$$\psi = A \sin(\omega t - kx)$$

は進行波か, 反射波かを説明せよ. また波動の伝搬する速度を求めよ.

6. Cu の結晶は fcc で, 格子定数 $a = 0.361\text{nm}$ である. 次の間に答えよ.
 - (a) 単位格子あたりの原子数を求めよ.
 - (b) (111) 面の原子配列を図示せよ.
 - (c) Cu 原子の結合半径 R を求めよ.
 - (d) 体積 1cm^3 (10^{-6}m^3) に含まれる原子数を求めよ.
 - (e) 結晶中の電子の最小波長を $\lambda_{\min} = 2a$ として, 体積 1cm^3 のなかに存在できる波数 k の概数を求めよ.
7. 次の物体の de Broglie 波長 $\lambda = h/p$ を求めよ. ただし, $h = 6.6 \times 10^{-34} \text{ Js}$, $1\text{eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$ である.
 - (a) 速度 20 m/s で飛んでいる 50 g のゴルフボール.
 - (b) 速度 2000 m/s で飛んでいるプロトン ($m_p = 1.67 \times 10^{-27} \text{ kg}$).
 - (c) 100 V で加速された電子 ($m_e = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$).

Chapter 2

電子の統計

古典力学でも量子力学でも、2 体の相互作用を含む問題を正攻法で解くことはできるが、それ以上の数の物体の相互作用のある系の問題を厳密に解くことはできない。理論的には限りなく解に接近できるかもしれないが、巨視的なサイズの系 (例えば 0°C , 1 気圧の気体分子の数密度は $2.69 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ である) に対しては、いわゆる力学の計算は非力である。巨視的な系を記述するには統計力学という手法が使われる。

古典力学によってその運動が記述される古典的粒子と、量子論の要請に従うフェルミ粒子とボーズ粒子の、熱平衡状態における粒子のエネルギー分布を考察する。古典的粒子は、各々の粒子を区別することが可能であるが、量子論的粒子は粒子を区別することはできない。この相違がそれぞれのエネルギー分布関数に反映する。古典的粒子、フェルミ粒子、ボーズ粒子の特徴を次の表にまとめる。

	System	Particle	Number of
System	type	type	particles per state
Maxwell-Boltzmann	Classical	Distinguishable	Any
Fermi-Dirac	Quantum	Indistinguishable	0 or 1
Bose-Einstein	Quantum	Indistinguishable	Any

2.1 理想気体

1 種類の気体分子からなる、分子間に相互作用のない系が理想気体である。理想気体では系の巨視的な状態変数の間に、次の関係が成り立つ。

$$pV = nkT \quad (2.1)$$

この式は状態方程式と呼ばれ、 p は圧力、 V は体積、 n は分子数、 T は絶対温度である。係数 k はボルツマン定数 ($1.38 \times 10^{-23}\text{J/K}$) と呼ばれる物質によらない物理定数である。上のような状態変数間の関係が与えられると、気体の粒子、すなわち原子あるいは分子の平均的な性質を計算することができる。

ここで、粒子の平均エネルギーの計算を試みる。簡単のために体積 V の立方体の容器の中で、 n 個の気体分子がすべて同じ速度 (平均速度) v で運動していると仮定する。このような仮定のもとでは運動の 1 成分 (たとえば x 成分) のみを考察すれば十分である。

圧力 p は容器の壁に気体が衝突する際に、壁の単位面積に作用する力である。質量 m の分子が速度 v の x 成分 v_x で壁に接近し、弾性衝突により速度 $-v_x$ で壁を離れる。粒子が運動方向を反転させるのに要する撃力は運動量の変化、

$$\Delta(mv) = 2mv_x \quad (2.2)$$

に等しい。いま単位体積あたりの粒子数を $N(=n/V)$ とおこう。壁にはたらく圧力は壁を打つすべての粒子の撃力の和である。単位時間に壁の単位面積にぶつかる粒子数は $\frac{1}{2}Nv_x$ であるから、速度成分 v_x の粒子による圧力は

$$p = \frac{1}{2}v_x N(2mv_x) = mNv_x^2 \quad (2.3)$$

である。 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ で、速度の x, y, z 成分の大きさは等しいと考えられるから、上の式は

$$p = \frac{Nm v^2}{3} \quad (2.4)$$

この式と式 (2.1) を組み合わせると理想気体粒子の平均運動エネルギー E は

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT \quad (2.5)$$

あるいは、

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}mv_y^2 = \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}kT \quad (2.6)$$

すなわち、温度 T にある気体分子 1 個あたりの運動エネルギーの平均は $\frac{3}{2}kT$ に等しく、その 1 自由度あたりの運動エネルギーは平均 $\frac{1}{2}kT$ である。気体分子の運動エネルギーは 1 自由度あたり、等分に割り当てられている。この規則はエネルギー等分配則とよばれている。

2.2 2つの計算技術

2.2.1 ラグランジュの未定係数法

n 個の変数の実数関数 $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の極大極小を $m(< n)$ 個の拘束条件式 $f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0, \dots, f_m(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ のもとで求める場合、下に定義される関数 U の極値を決定することによって、もとの関数 F の極大極小を求めることができる。

$$U(x_1, x_2, \dots, x_n) = F(x_1, x_2, \dots, x_n) - \sum_{j=1}^m \lambda_j f_j(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (2.7)$$

ここで m 個のパラメタ λ_j は ラグランジュ(Lagrange) の未定係数である。ラグランジュ係数の個数は拘束条件式の数に等しい。

U の極値は次のように

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = 0 = \frac{\partial F}{\partial x_i} - \sum_{j=1}^m \lambda_j \frac{\partial f_j}{\partial x_i} \quad (2.8)$$

とおき、座標 x_i について極大極小を解く、通常の方法で求められる。

例題 周囲が 20m の長方形(直方形?)の面積を最大にする縦と横の長さを求めよ。

解答 縦を x 、横を y とする。

F の式 :

$$A = xy$$

拘束条件 :

$$2x + 2y = 20$$

f の式 :

$$x + y - 10 = 0$$

U の式 :

$$U = xy - \lambda(x + y - 10)$$

極大の決定 :

$$\frac{\partial U}{\partial x} = 0 = y - \lambda \quad \frac{\partial U}{\partial y} = 0 = x - \lambda$$

結果は

$$x = y = 5 \text{ m}$$

2.2.2 スターリングの公式

スターリング (Stirling) は $n!$ の近似として, 次の関係を与えた.

$$n! \approx n^n (2\pi n)^{1/2} \exp(-n) \quad (2.9)$$

この表現の自然対数をとると

$$\ln n! \approx n \ln n + \frac{1}{2} \ln 2\pi + \frac{1}{2} \ln n - n \quad (2.10)$$

あるいは

$$\ln n! \approx (n + \frac{1}{2}) \ln n + \frac{1}{2} \ln 2\pi - n \quad (2.11)$$

$n \gg 1$ の場合は

$$\ln n! \approx n \ln n - n \quad (2.12)$$

補足説明

式 (2.12) の成り立つことを示そう. この式の左辺は

$$\ln n! = \sum_{k=1}^n \ln k$$

である. 別図に示すように, 上式の右辺は短冊の列の面積に等しい. 曲線 $y = \ln x$ と比較して

$$\int_2^n \ln(x-1) dx < \sum_{k=1}^n \ln k < \int_1^n \ln x dx$$

$\int \ln x dx = x(\ln x - 1)$ であるから積分すると

$$(n-1) \ln(n-1) - n + 2 < \sum_{k=1}^n \ln k < n \ln n - n + 1$$

$n \gg 1$ とすると, 式 (2.12) の成り立つことがわかる.

2.3 マクスウェル-ボルツマン分布

理想気体のエネルギー分布を考えよう. 気体粒子は古典的であり, かつ粒子間に相互作用はないとする. このような粒子は次のような特徴をもつ:

1. 粒子は区別することが可能である.
2. 任意の数の粒子が同じエネルギー状態をとることができる.
3. 粒子は統計学的に独立である.

粒子のとり得るエネルギー領域を M 区間に分割し, i 番目の区間をエネルギー準位 E_i とする. その区間に g_i 個の状態があるとし (エネルギー準位 E_i が g_i 重に縮退しているという), この g_i 個の状態を n_i 個の粒子が占有するとする. このような古典粒子の系に次の拘束条件を適用する:

1. 粒子の総数 N は一定である. すなわち

$$\sum_{i=1}^M n_i = N \quad (2.13)$$

ここで n_i は準位 E_i にある粒子数を表す.

2. 系の全エネルギー E_T は一定である.

$$\sum_{i=1}^M n_i E_i = E_T \quad (2.14)$$

古典粒子は互いに区別できることに留意して, まず 1 番目の準位 ($i = 1$) に n_1 個の粒子をつめる方法の数を求める. 全粒子から最初の粒子を選ぶ方法は N 通りある. 第 2 の粒子を選ぶ方法は $N - 1$ 通りである. 最後の n_1 番目の粒子を選ぶ方法は $N - (n_1 - 1)$ 通りになる. このようにして, 1 番目の準位に割り当てる n_1 個を選ぶ方法の数は

$$N(N-1)(N-2)\cdots(N-n_1+1) \quad (2.15)$$

である. 次に残った $N - n_1$ 個の粒子を, 2 番目の準位 ($i = 2$) に入れる方法の数は

$$(N - n_1)(N - n_1 - 1)\cdots[N - n_1 - (n_2 - 1)] \quad (2.16)$$

になる. 順次すべての粒子が選ばれるまで続けると, M 個のすべての準位に粒子を割りふるのに, 粒子を選択する方法の数は $N(N-1)\cdots 1 = N!$ になる. $N!$ は N 個のものを順に並べる並べ方の総数で順列の数と呼ばれる.

ところで今問題なのは, ある一つの準位に粒子を入れる順番ではなく, M 個の準位に対する N 個の粒子の最終的な配置であるから, $N!$ ではこの配置の数を数えすぎになっている. たとえば $n_1 = 3$ とし, 選ばれた粒子の番号が 2, 9, 5 で, 次のような順番で選ばれたとする:

$$2, 9, 5 \quad 2, 5, 9 \quad 5, 2, 9 \quad 5, 9, 2 \quad 9, 5, 2 \quad 9, 2, 5$$

このように 6 通りは $N!$ に含まれているが, 分配の内容は同じである. この 6 は $3! = n_1!$ 通りをあらわす. 事実

$$\prod_{i=1}^M n_i! \quad (2.17)$$

通りが余分に数えられているので, この積で $N!$ を割った数

$$\frac{N!}{\prod_{i=1}^M n_i!} \quad (2.18)$$

が N 個の粒子を M 個の準位に分配する方法の数になる. これは M 個に分割されている N 個のものの組み合わせの数である.

i 番目のエネルギー準位には g_i 個のエネルギー状態がある. 任意の数の粒子が一つのエネルギー状態を占有することができる. i 番目の準位に n_i 個の粒子から最初の 1 個を入れるには, g_i 通りの方法がある. さらに粒子を加える場合も g_i 通りの方法がある. したがって準位 i に n_i 個の粒子を入れるのには $g_i^{n_i}$ 通

りの方法があることになる。すべての準位を考慮すると、粒子を選んで各準位に入れてから、さらにエネルギー状態に粒子を入れる方法は

$$g_1^{n_1} g_2^{n_2} \cdots g_i^{n_i} \cdots g_M^{n_M} = \prod_{i=1}^M g_i^{n_i} \quad (2.19)$$

通りである。

エネルギー準位とその準位を占有する粒子数との対応関係を分布という。ある特定の分布を実現する粒子の微視的配置の仕方の全数が熱力学的確率 P である。したがって古典的な粒子に対して、熱力学的確率 P_{MB} は次のように与えられる。

$$P_{\text{MB}} = \frac{N! \prod_{i=1}^M g_i^{n_i}}{\prod_{i=1}^M n_i!} \quad (2.20)$$

全系に対し、ある特定の分布を与える確率は、その分布を構成する微視的な方法の数に比例する。したがって全粒子数と全エネルギーに関する拘束条件のもとに、最大の確率を与える分布を求めることが課題である。そのようにして求められた分布は最も確からしい分布と考えられる。

以下の方法で、 n_i を変化させて P_{MB} を最大にすることを試みる。まず式 (2.20) の対数をとる。

$$\ln P_{\text{MB}} = \ln N! + \sum_{i=1}^M n_i \ln g_i - \sum_{i=1}^M \ln n_i! \quad (2.21)$$

第 1 拘束条件：

$$\sum_{i=1}^M n_i - N = 0 \quad (2.22)$$

第 2 拘束条件：

$$\sum_{i=1}^M n_i E_i - E_T = 0 \quad (2.23)$$

Lagrange の未定係数法で説明した関数 U をつくる。

$$U_{\text{MB}} = \ln P_{\text{MB}} - \alpha \left(\sum_{i=1}^M n_i - N \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^M n_i E_i - E_T \right) \quad (2.24)$$

ここで、 α と β は Lagrange の未定係数である。スターリングの公式をつかって、

$$\begin{aligned} U_{\text{MB}} &= N \ln N - N + \sum_{i=1}^M n_i \ln g_i - \sum_{i=1}^M (n_i \ln n_i - n_i) \\ &\quad - \alpha \left(\sum_{i=1}^M n_i - N \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^M n_i E_i - E_T \right) \end{aligned}$$

U_{MB} の n_i に関する導関数をゼロとおくと

$$\frac{\partial U_{\text{MB}}}{\partial n_i} = \ln g_i - \ln n_i - \frac{n_i}{n_i} + 1 - \alpha - \beta E_i = 0 \quad (2.25)$$

であるから、次の関係を得る。

$$\frac{n_i}{g_i} = \exp[-(\alpha + \beta E_i)] \quad (2.26)$$

エネルギー準位 E_i はエネルギー幅 $E_i \sim E_{i+1} \approx E_i \sim E_i + dE_i$ をを指定しているとみなすと、比 (2.26) はエネルギー準位 E_i の g_i 個の状態が n_i 個の粒子によって占有される確率を表していると考えることが

できる。

式 (2.26) は離散的なエネルギースペクトルに対する占有確率であるが、粒子のエネルギーが連続的である極限では

$$f_{\text{MB}}(E) = \exp[-(\alpha + \beta E)] \quad (2.27)$$

となり、これは E と $E + dE$ の間のエネルギーをもつ状態が古典的粒子によって占有される確率をあらわす。

式 (2.27) を使って、式 (2.26) を連続的なエネルギーに対して書きなおすと、

$$n(E) = g(E) \exp[-(\alpha + \beta E)] = g(E) f_{\text{MB}}(E) \quad (2.28)$$

この式を使って、理想気体の平均運動エネルギーを計算する。エネルギー状態は可能なすべての値に対して一様に分布すると仮定すると、 g は E に依存しないので平均運動エネルギー $\bar{E}$ は

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E n(E) dE}{\int_0^\infty n(E) dE} = \frac{\int_0^\infty E f_{\text{MB}}(E) dE}{\int_0^\infty f_{\text{MB}}(E) dE} = \frac{1}{\beta} \quad (2.29)$$

このように、平均運動エネルギー $\bar{E}$ は $1/\beta$ となり、これを式 (2.5) と比較すると、 $1/\beta = (3/2)kT$ になるが、下の補足説明で示すように、 $g(E)$ のエネルギー依存性を考慮すると

$$\frac{1}{\beta} = kT \quad (2.30)$$

になる。 $\exp(-\alpha)$ を P_0 とおくと、分布関数は

$$f_{\text{MB}}(E) = P_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.31)$$

となる。これを マクスウェル-ボルツマン (Maxwell-Boltzmann) 分布、またはボルツマン分布という。とくに

$$\alpha = -\frac{E_f}{kT} \quad (2.32)$$

とおくと、式 (2.31) は

$$f_{\text{MB}}(E) = \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \quad (2.33)$$

となり

$$E = E_f, \quad f(E) = 1 \quad (2.34)$$

である。これはエネルギー E_f を基準として E を表したことになる。

補足説明

古典的粒子の微視状態は位置座標 q と、それに共役な運動量 p で指定される。変数 q と p を座標とする空間を位相空間という。位相空間の各点 (位相点) は一つの微視状態に対応する。したがって古典的粒子からなる系の微視状態は位相空間における連続集合をつくる。ところが波動-粒子の 2 重性のために、位置座標 q と運動量 p とを同時に決定することはできず、それぞれはあるゆらぎ幅をもつ。それらを Δq , Δp であらわすと

$$\Delta q \Delta p \sim h$$

の関係がなりたつ。ここで h は Plank 定数である。この関係は Heisenberg により導入され、不確定性原理と呼ばれている。この不確定性原理のために波動-粒子の 2 重性を示す粒子は、位相空間において 1 自由度あたり領域 h を占有する。3 次元空間では、自由度は 3 であるから粒子は位相空間の領域 h^3 を占有する。このように古典的粒子といえども、その微視状態は位相空間において有限の空間を占める。体積 V の容器に閉じ込められたエネルギーが E よりも小さい粒子の占める古典的位相空間の体積 Γ_0 は

$$\Gamma_0(E) = \int_{p^2 \leq 2mE} d^3p d^3q = V \cdot \int d^3p = V \cdot \frac{4\pi}{3} (2mE)^{3/2}$$

である。一つの微視状態は位相空間の体積 h^3 に対応するから、0 と E との間にエネルギーをもつ微視状態の総数、すなわち系の状態数 $\Omega_0(E)$ は

$$\Omega_0(E) = \frac{4\pi}{3} \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{3/2}$$

で与えられる。 $E \sim E + dE$ の間のエネルギーをもつ状態数 $d\Omega_0(E)$ を $g(E)dE$ とあらわしたとき $g(E)$ は式 (2.28) の $g(E)$ に相当し、これを状態密度 **DOS** と呼ぶ。したがって

$$g(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE} = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} = \frac{V}{4\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2}$$

となり、 g はエネルギー E に依存する。ここで $\hbar = h/\pi$ である。さらにエネルギー E の粒子数 $n(E)$ は

$$n(E) = g(E) f_{\text{MB}}(E) = \frac{V}{4\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} \cdot P_0 \exp(-\beta E)$$

であるから、粒子の平均運動エネルギー $\bar{E}$ は

$$\bar{E} = \frac{\int_0^\infty E n(E) dE}{\int_0^\infty n(E) dE} = \frac{\int_0^\infty E^{3/2} f_{\text{MB}}(E) dE}{\int_0^\infty E^{1/2} f_{\text{MB}}(E) dE} = \frac{3}{2\beta}$$

このように、平均運動エネルギーは $3/(2\beta)$ となり、これを式 (2.5) と比較すると、

$$\frac{1}{\beta} = kT$$

が得られる。

2.4 フェルミ-ディラック分布

フェルミ-ディラック (Fermi-Dirac) 分布は電子のような半整数スピンをもつ粒子、すなわちフェルミ粒子について、状態を占有する確率を記述するもので、固体物理や電子工学にとっては最も重要である。フェルミ粒子は次のような特徴をもつ：

1. 粒子は区別することができない。
2. 1 個の粒子だけが任意の特定のエネルギー状態を占有することができる (パウリの排他律)。
3. 粒子は統計学的に独立である。

この粒子系には、マクスウェル-ボルツマン分布と同じ束縛条件が課される。すなわち

$$\sum_{i=1}^M n_i - N = 0 \quad \text{and} \quad \sum_{i=1}^M n_i E_i - E_T = 0 \quad (2.35)$$

ここでも粒子のとり得るエネルギー領域を M 区間に分割し、 i 番目の区間に g_i 個のエネルギー状態があるとする。この i 番目の区間、すなわちエネルギー準位 E_i に n_i 個の粒子を入れ、 M 個からなるエネルギー準位の粒子分布をつくる。粒子は区別することができない、すなわちすべての粒子は同じものであるから、 i 番目の区間に n_i 個の粒子を分配する方法は一通りしかない。

次にパウリの排他律に従って、 n_i 個の粒子を区間 i にある g_i 個の状態に入れていく。最初の粒子には g_i 個の入ることのできる状態がある。2 番の粒子には $g_i - 1$ 個の状態が有効であり、 n_i 番目の粒子には $g_i - n_i + 1$ 個の状態が使える。この方法で n_i 個の粒子を順次 g_i 個の状態に入れていくと、入れ方は

$$g_i(g_i - 1) \cdots (g_i - n_i + 1) = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!} \quad (2.36)$$

通りの方法があることになる。この方法の数には、粒子を入れる順序も数えられているので、上の式をさらに $n_i!$ で割ったものをエネルギー準位 E_i に属する状態数 g_i を n_i 個の粒子が占有する場合の数 $P_{i\text{FD}}$ として採用する。すなわち

$$P_{i\text{FD}} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (2.37)$$

を得る。系全体、すなわちエネルギー準位 $E_1, E_2, \dots, E_i, \dots, E_M$ を全粒子 ($\sum_i n_i$) が占有する場合の数 P_{FD} は、各準位の場合の数を掛け合わせて得られる。

$$P_{\text{FD}} = \prod_i^M \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (2.38)$$

ボルツマン分布を求めたときと同じ方法で、全粒子数と全エネルギーに関する拘束条件のもとに、最大の確率を与える分布を求める。 n_i を変化させて P_{FD} を最大にする。式 (2.38) の対数をとる。

$$\ln P_{\text{FD}} = \sum_{i=1}^M [\ln g_i! - \ln n_i! - \ln(g_i - n_i)!] \quad (2.39)$$

スターリングの公式を使って

$$\ln P_{\text{FD}} = \sum_{i=1}^M [g_i \ln g_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - n_i \ln n_i] \quad (2.40)$$

したがって、Lagrange の未定係数法の関数 U は

$$\begin{aligned} U_{\text{FD}} &= \ln P_{\text{FD}} - \alpha \left(\sum_{i=1}^M n_i - N \right) - \beta \left(\sum_{i=1}^M n_i E_i - E_T \right) \\ &= \sum_{i=1}^M [g_i \ln g_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) - n_i \ln n_i] \end{aligned} \quad (2.41)$$

$$- \alpha(n_i - N) - \beta(n_i E_i - E_T)] \quad (2.42)$$

U_{FD} の n_i に関する導関数をゼロにおくと

$$\frac{\partial U_{\text{FD}}}{\partial n_i} = \ln(g_i - n_i) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i = 0 \quad (2.43)$$

この式から

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{e^{\alpha + \beta E_i} + 1} \quad (2.44)$$

を得る.

非常に高温では, 非常に多くの状態がエネルギー的に許されるから, 特定の準位 E_i を占有する粒子の密度は希薄になり, $n_i/g_i \ll 1$ である. したがって高温の極限では,

$$\frac{n_i}{g_i} \approx e^{-(\alpha + \beta E_i)} \quad (2.45)$$

となり, マクスウェル-ボルツマンの結果 (2.26) 分布則に一致する. このように g_i が n_i より十分大きい場合には, 一つの状態に一つの粒子という拘束は特定の状態に複数の粒子が存在できるとするのと大差がなくなる. この近似では, フェルミ-ディラック統計は希薄な気体に対するマクスウェル-ボルツマン統計と同じになるので,

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (2.46)$$

としてよいであろう.

式 (2.44) はエネルギー準位 E_i にある g_i 個の状態が n_i 個のフェルミ粒子によって占有されている確率 $f(E_i)$ を表していると考えられる. さらにエネルギー準位 E_i にある状態 g_i が占有されている確率 $f_{FD}(E_i)$ を一般化して, エネルギー準位が連続な極限で, E と $E + dE$ の間のエネルギーをもつ状態がフェルミ粒子によって占有されている確率は

$$f_{FD}(E) = \frac{n}{g} = \frac{1}{e^{\alpha} \cdot e^{E_i/kT} + 1} \quad (2.47)$$

と表すことができる. ここで

$$\alpha = -\frac{E_f}{kT} \quad (2.48)$$

と定義すると, エネルギー準位 E がフェルミ粒子に占有されている確率 $f(E)$ は

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (2.49)$$

と表すことができる. ここから, 煩雑さを避けるために, 下ツキの添字 FD を省略することにする. 式 (2.49) の分布関数はフェルミ・ディラック (**Fermi-Dirac**) 分布またはフェルミ分布はとよばれ, E_f はフェルミエネルギーあるいはフェルミレベルとよばれる.

2.5 フェルミ分布関数の性質

フェルミ分布関数 (2.49) から

$$E = E_f, \quad f(E) = \frac{1}{2} \quad (2.50)$$

であることがわかる. すなわち, フェルミレベルでは占有確率は $\frac{1}{2}$ である.

フェルミ粒子は電子とし, 温度 T に対するフェルミ分布関数 $f(E)$ の挙動を調べよう:

1. $T = 0K$,

$$\begin{aligned} f(E) &= 1 \quad \text{for } E < E_f \\ f(E) &= 0 \quad \text{for } E > E_f \end{aligned} \quad (2.51)$$

このように, 絶対零度では, 電子によってとり得る状態はすべて E_f まで満席となり, E_f より上の状態はすべて空席になる. 金属における電子密度は式 (2.47) と式 (2.49) を使って

$$N = \int_0^{E_f} g(E) f(E) dE = \int_0^{E_f} g(E) dE \quad (2.52)$$

で与えられる. $g(E)$ は状態密度で, 自由電子の場合は前章の式 (1.54) で与えられる. すなわち

$$g(E) = \frac{1}{2\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} \quad (2.53)$$

である. これを式 (2.52) に代入して積分すると

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 N)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (2.54)$$

となり, E_f は自由電子密度 N から計算できる. また

$$T_f = E_f(0)/k \quad (2.55)$$

で定義される温度をフェルミ温度とよぶ. いくつかの金属の電子密度, フェルミレベルおよびフェルミ温度を表に示す. このように絶対零度でも電子のエネルギーは広い領域に分布する. これは $T = 0$ ですべての電子のエネルギーがゼロになる古典統計とフェルミ-ディラック統計の著しい相違点である.

	$N(\text{m}^{-3})$	$E_f(\text{eV})$	$T_f(\text{K})$
Li	4.6×10^{28}	4.7	55,000
Na	2.5	3.1	37,000
K	1.3	2.4	24,000
Cu	8.5	7.0	82,000
Ag	5.8	5.5	64,000
Au	5.9	5.6	65,000

2. フェルミレベルより高いエネルギーの電子に対しては,

$$E - E_f \gg kT \quad (2.56)$$

で, 式 (2.49) の分母の 1 は無視できて

$$f(E) \cong \exp\{-(E - E_f)/kT\} \quad (2.57)$$

となり, 古典的なボルツマン分布になる. 十分高いエネルギーに対するフェルミ分布は“ボルツマンテール”と名づけられている.

3. フェルミレベルより低いエネルギーの電子に対しては

$$E_f - E \gg kT \quad (2.58)$$

で, 式 (2.49) は次のように近似される.

$$f(E) \cong 1 - \exp(E - E_f)/kT \quad (2.59)$$

すなわち, 状態が占有される確率はほとんど 1 である. 半導体の正孔の場合のように, 占有されない確率を問題にするときは, 関数 $1 - f(E)$ を使う. このような場合には, 非占有確率は指数関数的に変化することがわかる.

4. 領域 $E \approx E_f$ では, 分布関数はほぼ 1 からほぼ 0 に階段的に変化する. 変化の割合は kT に依存する. 絶対零度では変化は無限に速いが, 温度が高くなるにしたがって緩慢になる. $f(E) = 0.9$ から $f(E) = 0.1$ の間の中央部の幅は $4.4kT$ になる.

以上をまとめると、分布は有限の温度に対して3領域に分けることができる： $E = 0$ から $E = E_f - 2.2kT$ の領域では占有確率は1に近く、非占有確率は指数関数的に変化する； $E = E_f - 2.2kT$ から $E = E_f + 2.2kT$ では分布関数はほぼ1からほぼ0まで変化する； $E = E_f + 2.2kT$ から $E = \infty$ では占有確率は指数関数的に変化する。

2.6 ボーズ-アインシュタイン分布

ボーズ粒子は次のような特徴をもつ：

1. 粒子は区別することができない。
2. 任意の数の粒子が同じエネルギー状態をとることができる。
3. 粒子は統計学的に独立である。

全エネルギーと粒子数に、同じように次の拘束条件が課される。

$$\sum_{i=1}^M n_i - N = 0 \quad \text{and} \quad \sum_{i=1}^M n_i E_i - E_T = 0 \quad (2.60)$$

また同じように、粒子のとり得るエネルギー領域を M 区間に分割し、 i 番目の区間に g_i 個の状態があるとす。いま i 番目の区間に n_i 個の粒子を g_i 個の状態に配分する。粒子はフェルミ粒子と同じようにすべて同じものであるから、粒子を各区間に配分する方法、すなわち分布を求める方法は一通りである。 i 番目の区間に注目し、 n_i 個の粒子を g_i 個の状態に配分する方法の数を求めよう。ボーズ粒子は任意の数の子が同じエネルギー状態をとることができるので、 g_i 個の状態に n_i 個の粒子を分配することは、 n_i 個の粒子を一行に並び、 $g_i - 1$ 個の間仕切りで、 n_i 個を g_i グループに分割することと同じである。間仕切りを異なる粒子とみなし、 $n_i + g_i - 1$ 個の粒子を一行に並べる。この粒子の列の並べ方（順列）の数は

$$(n_i + g_i - 1)(n_i + g_i - 2)(n_i + g_i - 3) \cdots 1 = (n_i + g_i - 1)! \quad (2.61)$$

である。間仕切りを区別することができないことと、粒子を区別することができないことを考慮し、 $(n_i + g_i - 1)!$ を $(g_i - 1)!$ と $n_i!$ で割ったものが i 番目の区間に n_i 個の粒子をつめる方法の数 $P_{i\text{BE}}$ になる。すなわち

$$P_{i\text{BE}} = \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (2.62)$$

M 個の区間はそれぞれ独立につめることができるので、 N 個の粒子を M 個の区間に分配する方法の全数 P_{BE} は

$$P_{\text{BE}} = \prod_{i=1}^M \frac{(n_i + g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad (2.63)$$

構成粒子が区別できないと仮定しただけで、古典的粒子の場合と表現がまったく異なることに注意する。

系の拘束条件のもとに、 P_{BE} を最大にする。まず式 (2.63) の対数をとって

$$\ln P_{\text{BE}} = \sum_{i=1}^M [\ln[(n_i + g_i - 1)!] - \ln n_i! - \ln[(g_i - 1)!]] \quad (2.64)$$

スターリングの公式を使って

$$\begin{aligned} \ln P_{\text{BE}} \approx & \sum_{i=1}^M [(n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - (n_i + g_i - 1) \\ & - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1)] \end{aligned}$$

Lagrange の未定係数法の関数 U は

$$U_{\text{BE}} = \sum_{i=1}^M [(n_i + g_i - 1) \ln(n_i + g_i - 1) - (n_i + g_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1) - \alpha(n_i - N) - \beta(n_i E_i - E_T)]$$

導関数をゼロとおくと

$$\begin{aligned} \frac{\partial U_{\text{BE}}}{\partial n_i} &= \ln(n_i + g_i - 1) + \frac{(n_i + g_i - 1)}{(n_i + g_i - 1)} - 1 - \ln n_i \\ &\quad - \frac{n_i}{n_i} + 1 - \alpha - \beta E_i = 0 \end{aligned}$$

となり

$$0 = \ln(n_i + g_i - 1) - \ln n_i - \alpha - \beta E_i \quad (2.65)$$

が得られる. n_i が十分大きいと $n_i + g_i - 1 \approx n_i + g_i$ であるから

$$\frac{n_i}{g_i} = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E_i) - 1} \quad (2.66)$$

指数関数項が 1 より十分大きければ

$$\frac{n_i}{g_i} \approx \exp[-(\alpha + \beta E_i)] \quad (2.67)$$

となり, マクスウェル-ボルツマンと同じになる. エネルギーが連続的に変化する極限で

$$f_{\text{BE}}(E) = \frac{1}{\exp(\alpha + \beta E) - 1} \quad (2.68)$$

また $\beta = 1/kT$ である. またボーズ-アインシュタイン分布の表式では次に定義される変数変換を行う.

$$\alpha = \frac{-E_b}{kT} \quad (2.69)$$

したがって

$$f_{\text{BE}}(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_b)/kT] - 1} \quad (2.70)$$

となる. この変数変換にはまったく物理的意味はない. ボーズエネルギー E_b は系を構成する粒子数の拘束条件を使って決められる.

2.7 ボーズ分布関数の性質

2.7.1 温度に対するボーズ分布関数の挙動

1. 絶対零度のボーズ分布

ボーズ分布関数 (2.70) は粒子数を表すから, 正でなければならない. したがって $f_{\text{BE}}(0) \geq 0$ の条件からボーズエネルギー E_b は

$$E_b \leq 0 \quad (2.71)$$

でなければならないことがわかる.

ボーズ粒子系の基底状態は全粒子が最もエネルギーの低い 1 粒子状態を占めたものであるから、式 (2.70) の $f_{BE}(E)$ が $T \rightarrow 0$ でこのような分布、すなわち、全粒子数を N として

$$f_{BE}(E) = \begin{cases} N & (E = 0) \\ 0 & (E > 0) \end{cases} \quad (2.72)$$

となるためには

$$E_b = 0 \quad (2.73)$$

でなければならない。ボーズ分布関数 (2.70) は、温度 T が低くなるにしたがって減少するので、全粒子数 N を一定に保つためにボーズエネルギー E_b はある負の値からゼロに近づく方向に移動する。 $T \rightarrow 0$ で、 $f_{BE}(0)$ が有限の N を与えるためには $E_b \rightarrow 0$ でなければならないことが理解できる。

2. 有限温度のボーズ分布

ボーズエネルギー E_b は系を構成する粒子数の拘束条件を使って決められる。すなわち

$$\sum_i n(E_i) = N \quad (2.74)$$

状態密度 $g(E)$ を用いて表すと

$$N = \int_0^\infty g(E) f_{BE}(E) dE \quad (2.75)$$

ボーズ粒子はスピンによる縮重がないから、 $g(E)$ には古典的粒子の補足説明で求めた DOS

$$g(E) = \frac{V}{4\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E^{1/2} = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} E^{1/2} \quad (2.76)$$

を使う。すると、全粒子数は

$$N = \frac{Vm^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{E^{1/2}}{\exp[(E - E_b)/kT] - 1} dE \quad (2.77)$$

となる。

式 (2.77) で $E_b/kT = \alpha$ とおき、積分変数を $x = E/kT$ におきかえる、すなわちエネルギーを kT を単位として表すと

$$N = \frac{V(mkT)^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx \quad (2.78)$$

ここで

$$I(\alpha) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^{x-\alpha} - 1} dx \quad (2.79)$$

とおくと、関数 $I(\alpha)$ は $\alpha < 0$ の領域で α の増加関数である。 $\alpha = 0$ における値

$$I(0) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}}{e^x - 1} dx \quad (2.80)$$

は次の積分公式を使って計算できる。

$$\int_0^\infty \frac{x^p}{e^x - 1} dx = \Gamma(p+1)\zeta(p+1) \quad (2.81)$$

ただしここに、 $\Gamma(z)$ はガンマ関数、 $\zeta(z)$ はツェータ関数で、それぞれ

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{(2n)!}{2^{2n}n!} \sqrt{\pi} \quad (2.82)$$

$$\zeta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^z}, \quad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612... \quad (2.83)$$

すなわち

$$I(0) = 1.306\sqrt{\pi} \quad (2.84)$$

であり, これが $I(\alpha)$ の領域 $\alpha < 0$ における最大値である.

式 (2.78) をみると, 系の温度 T を下げていくと全粒子数 N は一定であるから, $T^{3/2}$ による減少を $I(\alpha)$ の増加で補うように α は負のある値からゼロに近づく方向に変化する. $I(\alpha)$ の最大値は式 (2.84) であるから, この場合の N を与える温度を T_0 とすると

$$N = \frac{1.306}{\sqrt{2}} V \left(\frac{mkT_0}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = 2.612V \left(\frac{mkT_0}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2.85)$$

ここで, T_0 より系の温度をさらに下げると, N 個の粒子を収容する E_b を選ぶことができなくなる. すなわち $T < T_0$ の低温では

$$N - 2.612V \left(\frac{mkT}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \quad (2.86)$$

という個数の粒子はあまってしまう. これは何を意味するのだろうか.

2.7.2 ボーズ-アインシュタイン凝縮

前節で明らかになった, $T < T_0$ の低温では式 (2.86) で与えられる個数の粒子を収容できなくなるという矛盾は, 本当は離散的に分布しているエネルギー準位を連続的に分布しているとみなし, $g(E)$ で置き換えたことに由来している. すなわち和にすべきところを積分で置き換えた. この置き換えは普通なら問題ないが, $E_b \rightarrow 0$ となったときの最低エネルギー状態については正しくない. $E_b \rightarrow 0$ のときに $E = 0$ にいる粒子の数 N_0 は α を使って書けば

$$N_0 = \frac{1}{e^{-\alpha} - 1} \simeq \frac{1}{(1 - \alpha + \dots) - 1} \simeq \frac{1}{-\alpha} \quad (2.87)$$

となり, $\alpha \rightarrow -0$ でいくらでも大きくなる. このようにしてあまった粒子は全部最低状態に入ればよい. すなわち

$$N_0 = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \right] \quad (2.88)$$

となる. このようにして, $T < T_0$ では全粒子の中の何割というような非常に多くの粒子が最低状態に集まる. これがボーズ-アインシュタイン凝縮である.

凝縮の始まる温度 T_0 は式 (2.85) で与えられるが, これを解くと,

$$T_0 = \frac{2\pi \hbar^2}{mk} \left(\frac{N}{2.612V} \right)^{2/3} \quad (2.89)$$

となる. これに 2.18K 以下の温度で超流動を示す液体ヘリウム (He II) の値, $m = 6.68 \times 10^{-24}\text{g}$, $N/V = 2.18 \times 10^{22}$ を入れると

$$T_0 = 3.13\text{K} \quad (2.90)$$

となる. また最低状態にある原子の割合 N_0/N は

$$\frac{N_0}{N} = 1 - \left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \quad (2.91)$$

となる. He II の密度 ρ を次のように表す:

$$\rho = \rho_n + \rho_s$$

ここで, n, s はそれぞれ超流体と常流体を示す. このように He II の密度を表したときの比 ρ_s/ρ が式 (2.91) に対応している.

演習問題

1. 直径 6m の円に内接する長方形の面積が最大になる縦と横の長さを, ラグランジュの未定係数法を使って求めよ.
2. $M = 6, N = 12, g_1 = g_2 = g_3 = g_4 = g_5 = g_6 = 3, n_1 = 3, n_2 = 2, n_3 = 1, n_4 = 2, n_5 = 3, n_6 = 1$ に対する P_{MB} を計算せよ.
3. $M = 2, N = 3, g_1 = g_2 = 3, n_1 = 2, n_2 = 1$ に対する P_{FD} を計算し, すべての可能な組合せ (電子配置) を示せ.

Chapter 3

エネルギーバンド

固体の電子的性質は価電子によって支配されている。この価電子を結晶の長さ周期とする周期的境界条件を課した自由電子として扱うことによって、ある程度固体の中の電子の特徴を理解することができた。たとえば周期的境界条件を満足する波数が、固体中の電子のエネルギー状態を指定する量子数であることがわかった。アルカリ金属や良導体金属 (Cu, Ag, Au など) などの 1 価金属の電気伝導は、ある程度自由電子模型で理解することができる。しかし価電子が原子のポテンシャルの影響をより強く受ける Si や Ge などの共有結合半導体や、さらに価電子が原子に束縛されている絶縁体などの電子的性質を理解するためには原子のポテンシャルを考慮しなければならない。さらに結晶では原子のポテンシャルが格子の周期関数であることが、電子の波動関数とエネルギー状態の特徴に本質的な役割を果たす。自由電子のエネルギー状態は波数に対して連続的であったが、結晶格子の周期的ポテンシャル中の電子のエネルギーは有限の幅を持ち、特定の波数でギャップが生じる。波数の関数であらわした電子のエネルギー状態をエネルギーバンド構造とよぶが、このバンド構造が固体中の電子の性質を特徴づける。

3.1 ブロッホの定理

第 1 章で金属の電子を考える場合、自由電子模型が有用であることを述べた。自由電子模型ではポテンシャルエネルギー V をゼロとして求められるシュレーディンガー方程式の解は平面波をあらわす波動関数であった。半導体や絶縁体のように電子がより強く原子核のポテンシャルの影響を受ける場合を扱うには、有限のポテンシャルエネルギーを考慮しなければならない。原子は周期的に配列しているとすると、原子核のつくるポテンシャルも結晶格子の周期をもつ。すなわち

$$V(\vec{r} + \vec{T}) = V(\vec{r}) \quad (3.1)$$

がなりたつ。ただし $\vec{T}$ は結晶並進ベクトルである。

ブロッホ (Bloch) は周期的なポテンシャルをもつシュレーディンガー方程式の解は次のような特別な形になるという定理を証明した:

$$\psi_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (3.2)$$

ここで、 $u_k(\vec{r})$ は $u_k(\vec{r}) = u_k(\vec{r} + \vec{T})$ のように結晶格子の周期をもつ。式 (3.2) は次のブロッホの定理を表している:

周期的ポテンシャルに対する波動方程式の固有関数は平面波 $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ と結晶格子の周期をもった関数 $u_k(\vec{r})$ の積である。

ブロッホの定理について考察する。一次元の格子を考え、格子定数を a とする。結晶の長さは $L = Na$ で与えられるとする。ポテンシャル (3.1) を n を整数として次のように書き換える。

$$V(x) = V(x + na) \quad (3.3)$$

ポテンシャル $V(x)$ が結晶周期 na の並進操作に不変であるから、一次元のシュレーディンガー方程式

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x)$$

のハミルトニアン演算子

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(x) \quad (3.4)$$

も、結晶周期 na の並進操作に不変である。したがって $\psi(x)$ が波動方程式の固有関数であれば、 $\psi(x + a)$ も同じ固有値 E をもつ固有関数である。したがって $\psi(x + a)$ は C を定数として

$$\psi(x + a) = C\psi(x) \quad (3.5)$$

のように $\psi(x)$ の定数倍でなければならない。さらに $\psi(x)$ を結晶の長さ ($L = Na$) を周期とする周期的境界条件を満たすように選ぶと

$$\psi(x + 2a) = \psi[(x + a) + a] = C\psi(x + a) = C^2\psi(x)$$

...

$$\psi(x + sa) = C^s\psi(x)$$

となり

$$\psi(x + Na) = \psi(x) = C^N\psi(x) \quad (3.6)$$

が成り立つ。これから C は 1 の N 乗根の一つでなければならない。すなわち

$$C = \exp(i2\pi n/N); \quad n = 0, 1, 2, \dots, (N-1) \quad (3.7)$$

である。ブロッホの定理が成り立つとすると

$$\psi_k(x + a) = u_k(x + a)e^{ik(x+a)} = C\psi_k(x) = e^{i2\pi n/N}u_k(x)e^{ikx}$$

となり、この関係が成り立つためには

$$u_k(x) = u_k(x + a) = u_k(x + na) \quad (3.8)$$

であり、かつ

$$k = \frac{2\pi n}{aN} \quad (3.9)$$

でなければならない。この波数を用いて式 (3.7) の C を表すと

$$C = e^{ika} \quad (3.10)$$

また結晶格子の周期 a をもつポテンシャルの影響を受ける電子の波動関数は

$$\psi_k(x) = u_k(x)e^{i2\pi nx/aN} = u_k(x)e^{ikx} \quad (3.11)$$

で与えられることになる。すなわちブロッホの定理にしたがう電子の波動関数は格子の周期 na をもつ関数 $u_k(x)$ と結晶の長さの周期的境界条件を満たす平面波の積で与えられることがわかる。ブロッホの定理を満たす電子の波動関数をブロッホ波またはブロッホ状態という。

3.2 クローニッヒ - ペニーのモデル

一次元の周期的ポテンシャルを具体的に与えて, そのポテンシャルの影響を受ける 1 電子のエネルギー準位を考察する. ポテンシャル $V(x)$ はクローニッヒ - ペニー (Kronig-Penny) の一次元井戸型ポテンシャル

$$\begin{aligned} V(x) &= V_0 \quad \text{for} \quad -b \leq x \leq 0 \\ V(x) &= 0 \quad \text{for} \quad 0 < x < a \end{aligned} \quad (3.12)$$

で, 周期 $a + b$ をもつ. 波動方程式は

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi = 0 \quad (3.13)$$

波動関数はブロッホの定理にしたがって, 格子の周期をもつ関数で変調された平面波として表す.

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (3.14)$$

ここに $u(x)$ は周期 $a + b$ をもつ x の周期関数である. 式 (3.14) を式 (3.13) に代入すると, $u(x)$ を決定する次の方程式が得られる.

$$\frac{d^2u}{dx^2} + 2ik\frac{du}{dx} + \frac{2m}{\hbar^2}(E - E_k - V)u = 0 \quad (3.15)$$

ここで, $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$ である.

領域 $0 < x < a$ では, $u(x) = u_1(x)$ とおき

$$\alpha = (2mE/\hbar^2)^{1/2} \quad (3.16)$$

と定義すると, この方程式は

$$\frac{d^2u_1}{dx^2} + 2ik\frac{du_1}{dx} + (\alpha^2 - k^2)u_1 = 0 \quad (3.17)$$

となり, 次の解をもつ.

$$u_1 = Ae^{i(\alpha-k)x} + Be^{-i(\alpha+k)x} \quad (3.18)$$

領域 $-b \leq x \leq 0$ では, $u(x) = u_2(x)$ とおいて

$$\beta = [2m(V_0 - E)/\hbar^2]^{1/2} \quad (3.19)$$

と定義すると, 方程式は

$$\frac{d^2u_2}{dx^2} + 2ik\frac{du_2}{dx} - (\beta^2 + k^2)u_2 = 0 \quad (3.20)$$

となり, 解は

$$u_2 = Ce^{(\beta-ik)x} + De^{-(\beta+ik)x} \quad (3.21)$$

である. 定数 A, B, C, D は, 次の境界条件から決定する.

$$u_1(0) = u_2(0) \quad (3.22)$$

$$\left. \frac{du_1}{dx} \right|_0 = \left. \frac{du_2}{dx} \right|_0 \quad (3.23)$$

$$u_1(a) = u_2(-b) \quad (3.24)$$

$$\left. \frac{du_1}{dx} \right|_a = \left. \frac{du_2}{dx} \right|_{-b} \quad (3.25)$$

これらの条件を使うと、次の 4 個の線形同次方程式が得られる。

$$A + B = C + D ; \quad (3.26)$$

$$i(\alpha - k)A - i(\alpha + k)B = (\beta - ik)C - (\beta + ik)D ; \quad (3.27)$$

$$Ae^{i(\alpha-k)a} + Be^{-i(\alpha+k)a} = Ce^{-(\beta-ik)b} + De^{(\beta+ik)b} ; \quad (3.28)$$

$$i(\alpha - k)Ae^{i(\alpha-k)a} - i(\alpha + k)Be^{-i(\alpha+k)a} = (\beta - ik)Ce^{-(\beta-ik)b} - (\beta + ik)De^{(\beta+ik)b} \quad (3.29)$$

これは線形同次方程式 $A\vec{x} = \vec{0}$ であるから、非自明解をもつためには係数行列 A は正則ではない、すなわち $\det(A) = 0$ でなければならない。そのようにしてややこしい計算をすると

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \sinh \beta b \sin \alpha a + \cosh \beta b \cos \alpha a = \cos[k(a+b)] \quad (3.30)$$

が得られる。問題はこの方程式を満足する k と α (すなわち E) を求めことであるが、式 (3.30) は超越方程式であるからグラフィカルに解くか、数値計算をする必要がある。

一般性を失わずに、問題を簡単化する。井戸型ポテンシャルをデルタ関数におきかえて考察を進めよう。すなわち、ポテンシャルバリアの面積 $V_0 b$ を一定にして、バリア幅 b をゼロに近づけ、 V_0 を無限に増加させるものとする。

$$\lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{\beta^2 ab}{2} = \lim_{\substack{b \rightarrow 0 \\ \beta \rightarrow \infty}} \frac{1}{2} \frac{2m(V_0 - E)ab}{\hbar^2} = \frac{ma}{\hbar^2}(V_0 b) \equiv P \quad (3.31)$$

$V_0 b$ が一定であるから、 $b \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$ の極限で $\beta^2 b$ も一定であり、 βb はゼロに近づく。すると $\sinh \beta b$ は βb に、 $\cosh \beta b$ は 1 にそれぞれ近づく。したがって条件式 (3.30) は次のようになる。

$$\frac{\beta^2 - \alpha^2}{2\alpha\beta} \beta b \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka \quad (3.32)$$

ここで、 $\beta^2 \gg \alpha^2$ であるから

$$\frac{\beta^2 b}{2\alpha} \sin \alpha a + \cos \alpha a = \cos ka \quad (3.33)$$

あるいは

$$P \frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a = \cos ka \quad (3.34)$$

これが α すなわちエネルギー E と波数 k の関係をあたえる式になる。

式 (3.34) に考察を加える。式 (3.2) の形の波動関数が存在するためには、この式が α について、すなわちエネルギー E について解をもたなければならない。右辺は ± 1 の極限值をもつが、左辺は ± 1 を越える値をとりうる。したがって ± 1 を越える値を与える領域の αa は式 (3.34) の解ではないことになる。解として存在しうる α は左辺が $+1$ と -1 の間にある領域にある。左辺の第 1 項、第 2 項、およびその和を位相 αa に関してグラフを描き、解をもつ領域に右辺の位相 ka を対応させると表のようになる。ここで、右辺の位相 ka の対応を 2 通りの方法 (a), (b) で表した。表からわかるように、解の存在が yes で指定される領域に入るような αa 値だけが許される。式 (3.16) の関係により α の許される領域がエネルギー E の許される領域に対応している。 αa の許容領域の境界は、 $k = n\pi/a$ ($n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) に対応する。すなわち、 $n \sim n+1$ の区間の波数 k の領域ではエネルギーは許容バンドになり、整数 n に対応する波数 k の点では禁制バンドとなり、バンドギャップが生じる。得られたエネルギーバンド構造の概略を図に示す。これがクローニッピ-ペニーのモデルから得られる基本的な結論である。

αa	左辺の値	$ka(a)$	$ka(b)$	解の存在
...	...	...	...	...
	< -1	-	-	No
-3π	-1	-3π	$-\pi$	Y/N
	$\nearrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	Yes
$\alpha_{-3}a$	+1	-2π	0	N/Y
	$> +1$	-	-	No
-2π	+1	-2π	0	Y/N
	$\searrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	Yes
$\alpha_{-2}a$	-1	$-\pi$	π	N/Y
	< -1	-	-	No
$-\pi$	-1	$-\pi$	$-\pi$	Y/N
	$\nearrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	Yes
$\alpha_1 a$	+1	0	0	N/Y
	$> +1$	-	-	No
0	$P+1 > 1$	-	-	No
	$> +1$	-	-	No
$\alpha_1 a$	+1	0	0	N/Y
	$\searrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	Yes
π	-1	π	π	Y/N
	< -1	-	-	No
$\alpha_2 a$	-1	π	$-\pi$	N/Y
	$\nearrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	Yes
2π	+1	2π	0	Y/N
	$> +1$	-	-	No
$\alpha_3 a$	+1	2π	0	N/Y
	$\searrow$	$\nearrow$	$\nearrow$	Yes
3π	-1	3π	π	Y/N
	< -1	-	-	No
...	...	...	...	...

3.3 クローニツヒ-ペニーモデルの考察.

式 (3.34) からさらに次のことがわかる.

1. $V_0 b$ が大きい, すなわち P が大きければ, 式 (3.34) の右辺の許される αa の領域は狭くなり, したがって許容バンドは狭くなり, バンドギャップは広がる. $P \rightarrow \infty$ となれば, 許容バンドは単一エネルギーレベルになり, 孤立原子の離散エネルギーに戻ってしまう.

$P \rightarrow \infty$ に対して, 式 (3.34) から

$$\sin \alpha a = 0, \quad \alpha_n a = n\pi \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (3.35)$$

すなわち, αa の許される領域は一系列の点 $n\pi$ に縮まってしまう. そのときにはエネルギースペクトルは離散的となり, 許されるエネルギー値は

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m} \alpha_n^2 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (3.36)$$

これは幅 a の井戸形ポテンシャルに対するエネルギーレベルである. このような場合は, すべての電子は互いに独立で, 各電子は無限大のポテンシャル障壁によって 1 個の原子に閉じこめられる.

2. $P \rightarrow 0$ の極限では

$$\cos \alpha a = \cos ka \quad (3.37)$$

すなわち

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.38)$$

のように, 自由電子に対するエネルギーになる. このように P をゼロから無限大まで変化させることによって, 完全な自由電子から完全な束縛電子までの全領域をカバーすることができる.

3. 許容バンドの境界では $\cos ka = 1$ である, すなわち表の位相 $ka(a)$ で表示すると

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (3.39)$$

得られたエネルギーバンド構造 ($E-k$ 関係) の一例を図に示す. 式 (3.39) で指定される k でエネルギーの不連続が生じていることがわかる. また表の位相 $ka(b)$ の表示を使うと, $E-k$ 関係においてエネルギー E をすべて k -空間の領域 $-\pi/a < k < \pi/a$ に表示することができる.

4. $ka = \pi$ で αa には π から $\alpha_1 a$ への不連続が生じる. この不連続によるエネルギーギャップを求めてみよう. $P \ll 1$ の場合は, $\alpha_1 a = \pi(1 + \delta)$, $\delta \ll 1$ である. したがって

$$\sin \alpha_1 a = \sin \pi(1 + \delta) = -\sin \pi\delta \simeq -\pi\delta$$

$$\cos \alpha_1 a = -\cos \pi\delta \simeq -1 + \frac{1}{2}(\pi\delta)^2$$

であるから, 式 (3.34) は

$$P \frac{(-\pi\delta)}{\alpha_1 a} + \left[-1 + \frac{1}{2}(\pi\delta)^2 \right] \simeq -1 \quad (3.40)$$

となり,

$$P \simeq \frac{1}{2}\pi^2\delta \quad \text{or} \quad \delta \simeq \frac{2P}{\pi^2} \quad (3.41)$$

のようになる. バンドギャップは

$$E_g = \frac{\hbar^2 \alpha_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (\pi/a)^2}{2m} \simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a} \right)^2 (1 + \delta)^2 - \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 \right] \simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a} \right)^2 (2\delta) = \frac{2\hbar^2 P}{ma^2} = \frac{2b}{a} V_o \quad (3.42)$$

このように, クローニッヒ-ペニーモデルではバンドギャップの大きさは, ポテンシャルバリアの面積 $V_o b$ に比例し, ポテンシャルの周期 a に反比例することがわかる.

3.4 バンドギャップとブリルアンゾーン

許容バンドの最初の境界の波数は $k = \pm\pi/a$ であり, これに対応する波長は

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2\pi}{\pi/a} = 2a \quad (3.43)$$

となり, 原子間隔のちょうど 2 倍になる.

波長 $2a$ の進行波を考え, 1 次元結晶の原子によって散乱されるとする. 格子定数を a とすると, ある原子とそのとなりの原子から反射される電子波の行路差は 1 波長 $2a$ であるから, 他の原子から散乱される反射波の位相はことごとく一致し, 互いに干渉して強め合い, は強い逆行波になろうとする. この逆行波はまた原子列による反射を受け進行波になろうとする. これをくりかえすと電子波は結晶内を伝搬できず, 定在波になる. 最初の境界が起きるまでの k -空間の領域

$$-\frac{\pi}{a} < k < +\frac{\pi}{a} \quad (3.44)$$

を第 1 ブリルアンゾーン (Brillouin zone, B.Z.) とよぶ. また同様に,

$$-\frac{2\pi}{a} < k < -\frac{\pi}{a}, \quad \frac{\pi}{a} < k < +\frac{2\pi}{a} \quad (3.45)$$

の領域を第 2 B.Z.

$$-\frac{3\pi}{a} < k < -\frac{2\pi}{a}, \quad \frac{2\pi}{a} < k < \frac{3\pi}{a} \quad \dots \quad (3.46)$$

の領域を第 3 B.Z. $\dots$ とよぶ. 第 2 B.Z. と第 3 B.Z. の境界の波数は $k = \pm 2\pi/a$ で反射波間の行路差は 2 波長である. その上の境界での反射波間の行路差は 3 波長である.

ブリルアンゾーンの境界でバンドギャップが生じる物理的意味を検討しよう. この境界の波数をもつ電子波は進行波と逆行波が干渉して定在波になっている. いま電子波としてゾーン境界の波数 k の平面波 e^{ikx} を考えると, 進行波と逆行波が干渉して 2 つのモードの電子波が生じる. すなわち

$$\psi_{\pm} \sim e^{ikx} \pm e^{-ikx} \quad (3.47)$$

これは定在波である. この 2 つのモードの定在波を次のように書きかえる.

$$\psi_{+} \sim \cos kx, \quad \psi_{-} \sim i \sin kx \quad (3.48)$$

いま, 第 1 B.Z. 境界の波数 $k = \pi/a$ に対する, それぞれの電子分布は

$$|\psi_{+}|^2 \sim \cos^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (3.49)$$

$$|\psi_{-}|^2 \sim \sin^2\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad (3.50)$$

である. このように定在波 ψ_{+} の電子密度は $x = 0, a, 2a, \dots$ で最大になり, 電子密度の最大位置は原子位置と一致する. 一方定在波 ψ_{-} の電子密度は $x = 0, a, 2a, \dots$ で, すなわち原子位置で最小になる. 原子位置で高い電子密度をもつ定在波 ψ_{+} はイオンとの間のクーロン力のためにエネルギー的に定在波 ψ_{-} より安定である. このようにして, B.Z. 境界で生じる 2 つのモードの定在波のエネルギーに差が生じ, エネルギーギャップができる. ギャップの大きさは結晶を構成する元素の種類や組成, さらに結晶構造に依存する. したがってバンド構造 ($E-k$ 関係) は物質の原子構造によって様々である. 物質の電子的性質を知るためには, 色々な測定手段でバンド構造を求める必要がある

$E-k$ 関係を表示するのに, 2 つの方法があることを述べた. 表の (a) のようにとった B.Z. を extended

zone とよび, (b) のような場合を **reduced zone** とよぶ. この 2 つのスキームが同値であることを示そう. 結晶中の電子の波動関数はブロッホ状態である. 一般形 (3.2) を 1 次元結晶について書きあらわすと,

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (3.51)$$

ただし u は

$$u(x+a) = u(x) \quad (3.52)$$

を満たしている. いまこれを

$$\begin{aligned} \psi_k(x) &= e^{i(k+\frac{2\pi n}{a})x} \cdot e^{-i\frac{2\pi n}{a}x} u(x) \\ &= e^{i(k+\frac{2\pi n}{a})x} \cdot \bar{u}(x) \end{aligned} \quad (3.53)$$

と書くならば, $\bar{u}$ も

$$\bar{u}(x+a) = \bar{u}(x) \quad (3.54)$$

を満たしている. したがって波動関数 $\psi_k(x)$ は波数が $k + 2\pi n/a$ の波動関数とみなすこともできる. このように, 一般に ka の値は 2π の整数倍だけ不定であり, すべての ka を $-\pi$ と π の間に収まるようにして, $E-k$ 関係を表示することができる.

3.5 ブリルアンゾーンに含まれる状態数

結晶格子の周期をもつポテンシャルのなかにある電子はブロッホの定理を満足する. ブロッホ波が結晶の長さ ($L = Na$) を周期とする境界条件を満たすようにすると, ブロッホ波のエネルギー状態を指定する波数は自由電子の場合と同じように, 式 (3.9) で与えられる. この波数の間隔 Δk は

$$\Delta k = \frac{2\pi}{aN} \quad (3.55)$$

である. 一方, 第 1 B.Z. の領域は $2\pi/a$ であるから, この B.Z. に含まれる波数の数は

$$\frac{2\pi}{a} / \frac{2\pi}{aN} = N \quad (3.56)$$

となる. このように単位格子に 1 個の原子がある 1 次元結晶の場合は, 波数の数は原子の数 N になる. スピンを考慮すると 1 つの波数に 2 個の電子が入ることができるので, 第 1 B.Z. は $2N$ 個の電子を収容できる. 第 2 B.Z. 第 3 B.Z., $\dots$ の場合も同じように $2N$ 個の電子を収容できる.

1 価の原子の場合は, その電子は第 1 B.Z. の最低のエネルギー準位から状態につまんでいくので, N 個の原子の電子は B.Z. の領域の半分を占める. 2 価の原子であれば, B.Z. は完全に電子に占有される. 3 価の原子価をもつものは, 第 1 B.Z. の全領域と第 2 B.Z. の領域の半分を占める. 一般に奇数価の原子では対応する B.Z. の領域の半分まで電子がつまり, 偶数価の原子では B.Z. の全領域が電子に占有される. B.Z. の全領域が電子に占有されている物質は, 絶対零度では絶縁体である. バンドギャップ (E_g) が 1 eV 程度の物質は有限の温度で伝導性を示し, 半導体である. 電子が B.Z. の領域の一部しかつまっていない物質は金属になる. 実際の単元素物質の例を表に示す.

物質	電子配置	価数	E_g (eV)	電氣的性質
C(diamond)	$2s^2 2p^2$	4	5.4	絶縁体
C(graphite)	$2s^2 2p^2$	4	~ 0	半金属
Al	$3s^2 3p^1$	3	なし	金属
Si	$3s^2 3p^2$	4	1.11	半導体
Ge	$4s^2 4p^2$	4	0.67	半導体
Cu	$3d^{10} 4s^1$	1	なし	金属
Ag	$4d^{10} 5s^1$	1	なし	金属
Au	$5d^{10} 6s^1$	1	なし	金属

B.Z. が途中までしか占有されていない物質中の電子に電界などの外力が加わると、電子が移動するためには移動速度に相当する運動量 Δp を外部から供給される。すなわち電子は k -空間で

$$\Delta k = \frac{\Delta p}{\hbar} \quad (3.57)$$

だけ、波数を増加させなければならない。B.Z. の領域に空きがあれば電子は容易に必要な波数増加 Δk が許されるので、電子は外力によって移動することができる。これが金属である。もし B.Z. が完全につまっていると、電子は波数増加 Δk を満足させるためには、上位の B.Z. に移らなければならない。しかしそのためにはエネルギーギャップ E_g に相当するエネルギーを外部から獲得しなければならない。絶対零度では熱的エネルギーを利用できないので、B.Z. が完全につまっている物質は絶縁体になる。有限の温度では、 E_g の値によって、フェルミ分布則にしたがって上位の B.Z. に電子が存在できるので、波数増加を実現することが可能になり、導電性を示す。このような物質が導体である。半導体と絶縁体の相違は、 E_g の値によって注意する。半導体では不純物をドーピングすることによって、上位の B.Z. に電子を加えたり、充填している B.Z. から電子を除くことによって電子の波数増加 Δk を可能にし、導電性を高めることができる。前者を n 型、後者を p 型とよぶ。

3.6 有効質量

エネルギーバンド構造, $E-k$ 関係を, 自由電子の $E-k$ 関係

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (3.58)$$

と相似な表現で扱えると、大変便利である。しかし第1 B.Z. の $E-k$ をみると、この表現はエネルギーの下端には使えそうであるが、ゾーンの境界で成り立つとは考えられない。しかしエネルギーの上端は上に凸であり、自由電子の $E-k$ 関係の上下を逆にした形をしている。そこで、式(??)の質量 m にエネルギー依存性をもたせ、結晶電子の $E-k$ 関係を $E \sim k^2$ で表現しようというアイデアがある。

いま式(3.58)で、エネルギー E の波数 k に対する2階微分をとると $\hbar^2/m$ になるが、質量 m を静止質量 m_0 とは異なり、エネルギーに依存する質量 m^* を次のように定義しよう。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (3.59)$$

ここで $E(k)$ は結晶電子の $E-k$ であり、 m^* を有効質量とよぶ。有効質量 m^* を用いて、バンド構造を

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (3.60)$$

と表す。この表現は半導体の伝導キャリアを扱うにはきわめて有用である。一つの B.Z. のエネルギーのバンド幅は数 10 eV である。それに対して半導体ではフェルミ分布によって、バンドの上端や下端の数 kT のエネルギー領域が問題になる。この領域では、 E の k^2 変化はよい近似である。ただし有効質量は m^*

$$m^* > 0 \quad \text{for lower band edge} \quad (3.61)$$

$$m^* < 0 \quad \text{for upper band edge} \quad (3.62)$$

のようにとる必要がある。すなわちバンドの上端では負の質量としなければならない。負の質量をもつ電子の運動は、正電荷と正質量をもつ正孔に置きかえて取り扱う。

有効質量の値は、通常、電子の静止質量との比 m^*/m_0 で表す。有効質量はバンド構造で決まるので、実際の結晶では方位によっても異なる値をもつ。また、有効質量を定数とすると、電子や正孔が異なる有効質量のグループに分かれることもある。主な半導体のエネルギーギャップ (E_g)、有効質量 (m^*/m_0)、移動度 (μ) を表に示す。

半導体	$E_g(\text{eV})$	m_e/m_0	m_h/m_0	$\mu_e(\times 10^{-4} \text{m}^2/\text{Vs})$	$\mu_h(\times 10^{-4} \text{m}^2/\text{Vs})$
Si	1.11	0.26	0.50	1500	500
Ge	0.67	0.12	0.28	3800	1800
GaAs	1.40	0.067	0.65	8500	400
GaP	2.25	0.35	0.5	150	140
InP	1.30	0.08	0.2	4600	150
InSb	0.17	0.013	0.18	70000	1000
CdS	2.5	0.27	0.07	340	18

3.7 バンド電子の運動

電子の波動性に注目して、波数 k によって結晶中の電子のエネルギー状態を指定することができることを示した。波数 k の関数として与えられるエネルギー $E(k)$ をバンド構造とよび、 $E-k$ 関係の詳細を有効質量という概念でまとめてしまうアイデアを紹介した。ブロッホ波、式 (3.2) は結晶全体に広がる平面波を表しているが、実際の結晶中の電子の波の広がりには結晶のサイズに比べると非常に小さく、いわゆる波束と考えられる。いま k 近傍の波数 $k + \delta k$ と $k - \delta k$ もち、それぞれ対応するエネルギー $E + \delta E$ と $E - \delta E$ をもつ波が同時に存在する場合を考える。関係 $E = \hbar\omega$ を使い、それぞれの波動を

$$\psi_+(x, t) = A \sin[(k + \delta k)x - (\omega + \delta\omega)t] \quad (3.63)$$

$$\psi_-(x, t) = A \sin[(k - \delta k)x - (\omega - \delta\omega)t] \quad (3.64)$$

と表そう。この 2 つの波を重ね合わせると

$$\Psi(x, t) = \psi_+(x, t) + \psi_-(x, t) = 2A \sin(k \cdot x - \omega \cdot t) \cos(\delta k \cdot x - \delta\omega \cdot t) \quad (3.65)$$

合成波 $\Psi(x, t)$ の $\sin$ の因子は波数 k 、角周波数 ω の波、 $\cos$ の因子は波数 δk 、角周波数 $\delta\omega$ の波をそれぞれ表す。第 1 の因子はエネルギー $E(k)$ の電子の波動そのものであるが、第 2 の因子は波数 δk 、角周波数 $\delta\omega$ の波で、空間的にも時間的にも、もとの波よりゆっくり変化していることを表している。第 2 の波の節から節までがいわゆる波束を構成している。第 1 の波の位相 $\phi_1 = k \cdot x - \omega \cdot t$ が時間的に一定である条件から、波の移動速度 v は

$$\frac{d\phi_1}{dt} = 0 \quad \Rightarrow \quad v = \frac{dx}{dt} = \frac{\omega}{k} = \frac{1}{\hbar} \frac{E(k)}{k} \quad (3.66)$$

のように求まる。この速度 v は位相速度と呼ばれる。一方、第 2 の波、すなわち波束の移動速度は、位相 $\phi_2 = \delta k \cdot x - \delta \omega \cdot t$ が時間的に一定である条件から、同様にして

$$\frac{d\phi_2}{dt} = 0 \implies v_g = \frac{dx}{dt} = \frac{\delta \omega}{\delta k} = \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(k)}{dk} \quad (3.67)$$

となる。速度 v_g は群速度と呼ばれる。電子が粒子として移動する速度は群速度である。このように固体中の電子の速度はバンド構造 $E(k)$ で決まる。いいかえると、電子の運動に対する結晶の効果は、すべて分散関係 $E - k$ に含まれている。

式 (3.66), (3.67) は、位相 $\phi(x, t)$ が一定、すなわち

$$d\phi(x, t) = \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial t} dt = 0$$

の条件からも $v = dx/dt$ として求まる。

時間間隔 δt 間に、電界 E によって電子になされる仕事 $\delta \epsilon$ (電界と記号の重複を避けるため、ここではエネルギー E を ϵ で表す。) は

$$\delta \epsilon = -e E v_g \delta t \quad (3.68)$$

式 (3.67) を使って

$$\delta \epsilon = (d\epsilon/dk) \delta k = \hbar v_g \delta k \quad (3.69)$$

式 (3.68) と式 (3.69) をくらべると、

$$\hbar v_g \delta k = -e E v_g \delta t \implies \delta k = -(eE/\hbar) \delta t \implies \hbar dk/dt = -eE \quad (3.70)$$

これは自由電子と同じ関係式である。

式 (3.70) を外力 $\vec{F}$ におきかえて表現すると

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = \vec{F} \quad (3.71)$$

これは重要な関係であって、結晶中では $\hbar d\vec{k}/dt$ は電子にはたらく外力に等しい。自由空間では $d(m\vec{v})/dt$ が外力に等しい。

エネルギー ϵ を有効質量 m^* を使って表すと

$$\epsilon(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (3.72)$$

このときの群速度 v_g は

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{d\epsilon}{dk} = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (3.73)$$

したがって加速度 a は

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{(\hbar dk/dt)}{m^*} = \frac{F}{m^*} \quad (3.74)$$

一方

$$a = \frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \frac{d\epsilon}{dk} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{dk}{dt} \frac{d}{dk} \right) \frac{d\epsilon}{dk} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} (\hbar dk/dt) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \cdot F \quad (3.75)$$

であるから、式 (3.74) と (3.75) をくらべると

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \quad (3.76)$$

であることが確認できる。

演習問題

問題を解くのに必要な物理定数

量	記号	値	CGS	SI
素電荷	e	1.60	-	10^{-19}C
		4.80	10^{-10}esu	-
プランク定数	h	6.63	10^{-27}erg s	10^{-34}Js
	$\hbar$	1.05	10^{-27}erg s	10^{-34}Js
電子静止質量	m_0	9.11	10^{-28}g	10^{-31}Kg
1 電子ボルト	eV	1.60	10^{-12}erg	10^{-19}J
ボルツマン定数	k	1.38	10^{-16}erg/K	10^{-23}J/K

- Ge の原子数密度は $4.42 \times 10^{22} \text{ atoms/cm}^3$ である. 体積 1 cm^3 の Ge 試料について次の間に答えよ.
 - Ge 試料中の価電子数を求めよ.
 - 価電子帯 (valence band) のバンド幅は 12 eV である. すべての価電子のエネルギーは異なるとして, 電子の平均エネルギー間隔 (eV) を求めよ.
 - 室温 (300K) の熱エネルギー kT に含まれるエネルギー準位の数をも求めよ.
- Ge の価電子帯の中央のエネルギーにおける状態密度 $g(E)$ ($\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$) を求めよ. ただし電子の質量は静止質量であるとする.
- 室温における Si の伝導電子の熱速度 v_{th} (cm/s) を求めよ.

Chapter 4

電気伝導

4.1 金属の電気伝導

金属の電気伝導に寄与する電子は、原子の価電子に由来する。金属原子の価電子は、固体結晶中では自由電子のように振舞う。金属の常伝導を問題にする限りでは、伝導電子は自由電子ガスであるとみなす古典的な扱いで電気伝導を説明することができる。ここでは、金属の電子密度、オーム (Ohm) の法則、緩和時間の概念などについて考える。

4.1.1 金属の電子密度

固体の電子濃度 n は

$$n = \int_0^{\infty} g(E) f(E) dE \quad (4.1)$$

で与えられる。 $g(E)$ は状態密度 DOS, $f(E)$ はフェルミ分布関数である。いま DOS を

$$g(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE}, \quad \Omega(E) = \int_0^E g(E) dE \quad (4.2)$$

のようにあらわそう。すると式 (4.1) は部分積分を使って

$$n = \int_0^{\infty} \frac{d\Omega(E)}{dE} f(E) dE = [f(\infty)\Omega(\infty) - f(0)\Omega(0)] - \int_0^{\infty} \Omega(E) \frac{df(E)}{dE} dE \quad (4.3)$$

ここで $f(\infty) = 0, \Omega(0) = 0$ であるから

$$n = - \int_0^{\infty} \Omega(E) \frac{df(E)}{dE} dE \quad (4.4)$$

$E_f \gg kT$ では df/dE は $E = E_f$ で負の方向にデルタ関数的な変化をする。それに比べて $\Omega(E)$ は $E = E_f$ で、 E に対しゆっくり変化する関数である。そこで $\Omega(E)$ を E_f のまわりで次のように Taylor 展開する。

$$\Omega(E) = \Omega(E_f) + (E - E_f)\Omega'(E_f) + \frac{1}{2}(E - E_f)^2\Omega''(E_f) + \dots \quad (4.5)$$

これを式 (4.4) に代入すると

$$n = - \int_0^{\infty} \Omega(E) \frac{df(E)}{dE} dE = -\Omega(E_f) \int_0^{\infty} \frac{df(E)}{dE} dE - \Omega'(E_f) \int_0^{\infty} (E - E_f) \frac{df(E)}{dE} dE + \dots \quad (4.6)$$

しかし

$$\int_0^{\infty} \left(-\frac{df(E)}{dE} \right) dE = f(0) - f(\infty) = 1 \quad (4.7)$$

であるから、第 1 近似は

$$n \approx \Omega(E_f) = \int_0^{E_f} g(E) dE = \frac{1}{3\pi^2} (2m/\hbar^2)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (4.8)$$

である。ここで、 $g(E)$ には自由電子の DOS (1.54) を使った。金属の E_f は 5eV 程度で $T_f \sim 5 \times 10^4 \text{K}$ に相当するから、室温では式 (4.8) が成り立っている。したがって金属の電子密度 n は温度変化がないとしてよいことがわかる。

4.1.2 オームの法則

オームの法則は電気回路で最も基本となる法則である。この法則を電気回路では $V = RI$ のようにあらわすが、ここでは

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (4.9)$$

の形であらわそう。電流密度 $\vec{J}$ は電界 $\vec{E}$ に比例することをあらわしている。この比例定数 σ は導電率とよばれる。導電率の逆数は抵抗率で

$$\rho = 1/\sigma \quad (4.10)$$

である。一般に、あるベクトル量が他のベクトル量であらわされるとき係数はテンソル量であるが、ここでは簡単のために等方性の物質を仮定して、導電率 σ をスカラー量とする。このような場合は $\vec{J}$ の方向は $\vec{E}$ の方向と一致する。電子密度 $n(\text{m}^{-3})$ の自由電子ガスを考える。電界を加えたとき、電子ガスは速度 v_d で電界方向に移動するとすると、式 (4.9) は次のようにあらわすことができる。

$$J = -en v_d \quad (4.11)$$

ここで、 $-e$ は電子 1 個の電荷である。オームの法則は定常電界に対して移動速度 v_d が常に一定であることを述べている。

電界がある場合の電子の運動とオームの法則の関係を考察する。電界がない場合には、すべての電子の速度ベクトルの和はゼロで、電荷の移動はない。電界 E が x 方向に印加されると、電荷 $-e$ の電子は

$$a_x = -(e/m)E \quad (4.12)$$

の加速度を得る。ここで m は電子の質量である。いま、 x 方向の速度成分を v_x とすると、すべての電子に対して

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} v_x \right]_{\text{field}} = -\frac{e}{m} E \quad (4.13)$$

と表すことができる。添字 “field” は、電界だけによってもたらされる v_x の時間に対する変化率をあらわす。上の式から、時間 $t = 0$ から電界 E が印加されると、時間 t における速度は

$$v_x(t) = -\frac{e}{m} E t \quad (4.14)$$

となり、時間に比例して増加する。 N 個の電子の集団を考えると、時間 t におけるこの電子の集団の平均速度は

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{xi}(t) \quad (4.15)$$

であり、時間に対して一定の割合で変化することになる。したがって $\langle v_x \rangle$ は式 (4.11) の v_d ではない。オームの法則がなりたっていることは、電荷の移動速度が一定であるから、 $\langle v_x \rangle$ の全体の変化率 $d\langle v_x \rangle/dt$ をゼロにする他の過程を考える必要がある。すなわち、次のような関係がなりたつと考えなければならない。

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \langle v_x \rangle \right]_{\text{field}} + \left[\frac{\partial}{\partial t} \langle v_x \rangle \right]_{\text{other}} = \frac{d}{dt} \langle v_x \rangle = 0 \quad (4.16)$$

添字 “other” は電界以外の他の過程を示す。ここまでは、金属中の電子を自由電子ガスと考えてきた。金属中の原子は、格子周期のポテンシャルを作るだけではなく、有限の温度では格子の熱振動を生じさせる。また金属中には不純物原子が存在している。さらに転位や空位とよばれる格子欠陥が存在している。これらはすべて格子の周期性を乱すもので、広い意味の格子欠陥である。電界で加速された電子は、これらの欠陥に散乱され、そのエネルギーを失う。抵抗体に電流を通じると熱（ジュール熱）を発生することはよく知られている。この熱は格子振動のエネルギー増加によるもので、その増加エネルギーは電子系から移動したものである。

電子系のエネルギーは散乱によって格子系に移動する、すなわち電子 - 格子間の相互作用が “other” の主な過程であるとしてさらに考察をすすめる。金属に印加されている電界を $t = 0$ で切ると仮定する。金属中の電子は $t = 0$ で平均速度 $\langle v_x(0) \rangle$ をもち、 $t > 0$ に対しては電子は格子のみに相互作用を及ぼし、最終的に平均速度がゼロになるとする。このような状況のもとで、ある時間 $t(> 0)$ に対する $\langle v_x \rangle$ の値は

$$\langle v_x(t) \rangle = \langle v_x(0) \rangle e^{-t/\tau} \quad (4.17)$$

で与えられると仮定する。ここで τ は電子の緩和時間 (relaxation time) とよばれる。電界を加えられて緊張状態にあった電子が、電界を切られ緊張が緩和され、もとに戻るのに要する時間である。上の式を t で微分して得られる $\langle v_x \rangle$ の変化率が “other” の変化率である。より具体的に電子と格子の衝突 (collision) 過程を意味する “coll” を添字に使用して

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \langle v_x \rangle \right]_{\text{coll}} = -\frac{1}{\tau} \langle v_x \rangle \quad (4.18)$$

とあらわすことにする。

式 (4.13), (4.18) を式 (4.16) に代入して

$$-(e/m)E - (1/\tau)\langle v_x \rangle = 0 \quad (4.19)$$

あるいは

$$\langle v_x \rangle = -(e\tau/m)E \quad (4.20)$$

を得る。この平均速度は式 (4.11) の v_d に相当する。印加電界 E における電子の定常的な平均速度は「電界中における荷電粒子の」ドリフト速度 (drift velocity) とよばれる。式 (4.20) で示されるように、ドリフト速度は電界に比例し、この比例係数の絶対値

$$\mu_e = e\tau/m \quad (4.21)$$

を電子の移動度 (mobility) とよぶ。式 (4.20) を v_d に等しいとして式 (4.11) に代入すると

$$J = (ne^2\tau/m)E \quad (4.22)$$

となり、式 (4.9) より測定可能な量 σ は

$$1/\rho = \sigma = en\mu = ne^2\tau/m \quad (4.23)$$

のように原子的諸量に関係づけられる。

このようにして、定電界の加えられた金属中の定常電流についての実験事実を電子と原子の格子間の相互作用を導入することによって説明することができた。前節でみたように、金属の電子密度 n の温度変化は無視することができる。一般に金属の抵抗率は室温以上の高温では温度 T に比例することが知られている。金属の抵抗率を支配する要因を理解するためにはさらに緩和時間について考察をすすめる必要がある。

4.1.3 衝突時間

電子と格子の相互作用を、電子と格子の衝突過程であるとしよう。1 個の電子が時刻 t と $t + dt$ の間に衝突する確率は、時間間隔 dt に比例するとして、その比例係数を $1/\tau_c$ とすれば

$$\frac{dt}{\tau_c} \quad (4.24)$$

で与えられる。最後に衝突をした時刻 0 から時刻 t までは次の衝突は起こらず、時刻 t と $t + dt$ の間に次の衝突が起こるとして、その確率を求める。まず 0 から t までの区間を N 個の等間隔の微小時間に分割すると

$$dt = \frac{t}{N} \quad (4.25)$$

である。区間 $N = 1$ で散乱が起こらない確率は

$$\left(1 - \frac{t/N}{\tau_c}\right) \quad (4.26)$$

である。さらに次の区間でも衝突が起こらない確率は

$$\left(1 - \frac{t/N}{\tau_c}\right) \left(1 - \frac{t/N}{\tau_c}\right) \quad (4.27)$$

このようにして N 番目の区間まで衝突が起こらない確率は

$$\left(1 - \frac{t/N}{\tau_c}\right)^N \quad (4.28)$$

で与えられるから、 t と $t + dt$ の間に衝突する確率は、衝突の起こらない確率(式(4.28))に、時間 dt に衝突する確率(式(4.25))をかけて、分割数 N の極限をとることによって求められる。すなわち

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{t/N}{\tau_c}\right)^N \frac{dt}{\tau_c} = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{-t/\tau_c}{N}\right)^N \frac{dt}{\tau_c} = e^{-t/\tau_c} \frac{dt}{\tau_c} \quad (4.29)$$

となる。したがって衝突が起きたあと次の衝突が起こるまでの平均時間は

$$\langle t \rangle = \int_0^{\infty} t e^{-t/\tau_c} \frac{dt}{\tau_c} = \tau_c \quad (4.30)$$

である。これから、金属中の電子が単位時間に原子と衝突する確率を $1/\tau_c$ とおいて導入した定数 τ_c は、衝突から次の衝突までの平均時間であることが明らかになった。この τ_c を衝突時間とよぶ。

4.1.4 緩和時間、衝突時間、平均自由行程

ここまでは現象論的な観点から緩和時間の概念を導入し、また電子と格子の相互作用を電子と原子の衝突として衝突時間を導入した。ここでは電子が“障害物 (obstacle)”に衝突するという観点で、緩和時間を考察する。

1 つの電子が x 方向に速度 v_x で進み、障害物に衝突し、角度 θ 方向に散乱される過程を考える。衝突点から角度 θ と $\theta + d\theta$ の間に散乱される確率は $P(\theta)2\pi \sin \theta d\theta$ で与えられると仮定する。ここで $P(\theta)$ は散乱角 θ の任意の関数であり、角度 θ における散乱の確率をあらわす。当然

$$2\pi \int_0^{\pi} P(\theta) \sin \theta d\theta = 1 \quad (4.31)$$

である。また、散乱の前後で電子の速度は変わらないと仮定する。(この仮定ではジュール熱の発生は起こらないことに注意する。)このような状態において、角度 θ の方向に散乱した電子は x 方向に沿って $v_x \cos \theta$ の速度成分をもつ。したがって x 方向の速度成分の減少は

$$v_x(1 - \cos \theta) \quad (4.32)$$

になる。電子の集団を考えて、集団の電子はすべて x 方向に同一速度 v_x で動くとし、すべての電子は1つの障害物と1回衝突するとする。そうすると、この集団の電子の平均速度の減少は

$$v_x(1 - \langle \cos \theta \rangle) \quad (4.33)$$

となる。ここで $\langle \cos \theta \rangle$ は $\cos \theta$ の同一速度の集合電子の散乱角 θ による平均で

$$\langle \cos \theta \rangle = 2\pi \int_0^\pi P(\theta) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (4.34)$$

で与えられる。散乱が球対称すなわち $P(\theta)$ が一定ならば $\langle \cos \theta \rangle = 0$ であることに注意する。(x 方向の速度成分はゼロになる!)

電子の障害物との衝突で考えた v_x について、集団電子が同一速度ではないとして、平均速度 $\langle v_x \rangle$ の時間に対する変化率を考える。このような場合、式 (4.32) から電子集団が1回の衝突で平均

$$\langle v_x \rangle (1 - \langle \cos \theta \rangle) \quad (4.35)$$

の速度を失う。1秒間に行なわれる衝突の回数は平均 $1/\tau_c$ であるから

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} \langle v_x \rangle \right]_{\text{coll}} = -\frac{\langle v_x \rangle}{\tau_c} (1 - \langle \cos \theta \rangle) \quad (4.36)$$

となる。この式 (4.36) を式 (4.18) の緩和時間を定義した式と比較すると、緩和時間は

$$\tau = \frac{\tau_c}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad (4.37)$$

であらわされ、衝突間の平均時間との関係が明らかになった。この関係からつぎのことがわかる。

1. 散乱が等方性の場合には $\langle \cos \theta \rangle = 0$ であるから $\tau = \tau_c$ である。
2. 散乱が主として入射方向に生ずる (前方散乱) 場合には $\langle \cos \theta \rangle > 0$ であるから $\tau > \tau_c$ である。

電子の平均自由行程 λ は

$$\lambda = v\tau_c \quad (4.38)$$

で定義される。ここで v は電子の平均速度である。明らかに λ の値は障害物の濃度によって決定される。このような場合には τ_c は与えられた障害物の濃度のもとで電子の速度 v に逆比例する。その結果 $\langle \cos \theta \rangle$ が電子の速度に依存しないときには緩和時間は v に逆比例する。このように緩和時間の考察には、電子の速度分布を考慮しなければならない。金属では伝導電子の速度はフェルミエネルギー E_f に相当する速度 v_f

$$\frac{1}{2}mv_f^2 = E_f \quad (4.39)$$

と考えてよい。 $E_f = 5\text{eV}$ とすると

$$v_f \cong 1.3 \times 10^6 \text{m/s} \quad (4.40)$$

となる。金属の伝導理論のところにでてきた緩和時間は速度 v_f を有する電子に相当するものである。

4.1.5 電子散乱と金属の抵抗率

第1節の式(4.23)を用いれば導電率の実験から τ を求めることができるはずである。1価金属の 0°C における τ を表に示す。

金属	$\sigma(10^8\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$	$E_f(\text{eV})$	$v_f(10^6\text{m/s})$	$\lambda(\text{nm})$	$\tau(10^{-14}\text{s})$	$\mu(10^{-4}\text{m}^2/\text{Vs})$
Li	0.12	4.7	1.3	11	0.9	16
Na	0.23	3.1	1.0	35	3.1	55
K	0.19	2.1	0.9	37	4.4	77
Cu	0.64	7.0	1.6	42	2.7	48
Ag	0.68	5.5	1.4	57	4.1	72

緩和時間 τ は 10^{-14} 秒の桁である。散乱が等方性であると仮定すると、 $\tau = \tau_c$ 、 $\lambda = v_f\tau$ となり、この λ の値を同表に示す。 0°C では平均自由行程は数10 nmであることがわかる。

ここではさらに、電子を散乱する障害物を考えてみる。金属中のイオンが障害物でないことは容易に予想できる。イオン間隔は0.1nmの程度であり、平均自由行程はその100倍程度もある。電子の波動性を正確に考察すると、完全な周期的格子中を動く電子は全く散乱を受けないことが理論的に示される。電子が散乱を受けるのは格子中の原子位置の周期性からの外れに起因する。例えば原子の熱振動、転位や空位などの格子欠陥、不純物原子の存在などである。金属の導電率の温度特性は原子の熱振動による散乱の証拠である。種々の散乱機構に起因する緩和時間を τ_j とすると、それぞれの機構の散乱確率は $1/\tau_j$ で、合成緩和時間はそれらの確率を加えて与えられる。すなわち

$$\frac{1}{\tau} = \sum_j \frac{1}{\tau_j} \quad (4.41)$$

と表すことができる。格子の熱振動による緩和時間を τ_L 、それ以外の温度に依存しない格子の不完全性に起因する緩和時間を τ_i とすると合成緩和時間は

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau_L} \quad (4.42)$$

となる。したがって金属の抵抗率は式(4.23)にしたがって

$$\rho_i = \frac{m}{ne^2\tau_i}, \quad \rho_L = \frac{m}{ne^2\tau_L} \quad (4.43)$$

とおくと

$$\rho = \rho_i + \rho_L \quad (4.44)$$

とかける。ここに ρ_L は格子の熱振動のための抵抗、 ρ_i は格子の周期性をみだす不純物原子による電子波の散乱のための抵抗である。式(4.44)のように、電気抵抗の原因になる散乱機構がいくつか共存するときの全抵抗は、個々の機構が単独に存在する場合の和になるという経験則をマティエセンの規則(Matthiessens' rule)という。

格子の熱振動による抵抗、 ρ_L は、格子振動(縦フォノン)のデバイ温度を Θ とすると、 $T \gg \Theta$ で T に比例する。一方不純物原子の濃度が低ければ、 ρ_i は温度変化のない抵抗である。 $T = 0\text{K}$ に外挿された抵抗値を残留抵抗というが、 ρ_L は $T \rightarrow 0$ の極限で消えるので、 ρ_i が残留抵抗になる。

式(4.43)の τ_i を制御することによって、金属の電気抵抗を制御することができ、導電体にも抵抗体にもすることができる。例えば、金属抵抗体材料の1つであるマンガニン(Cu-12wt%Mn-2wt%Ni)の抵抗率は $4.3 \times 10^{-7}\Omega\text{m}$ 程度で、純銅の約26倍の値をもつ。これはCuに対して、Mn、Niが不純物として電子を散乱するために、式(4.43)の緩和時間 τ_i が短くなるためである。

4.2 半導体の電気伝導

半導体は $T=0\text{K}$ では絶縁体であるが、有限の温度では伝導帯に励起された電子と価電子帯にできた正孔が伝導キャリアとなって、導電性を示す。電子と正孔の濃度が等しい半導体は真性半導体 (intrinsic semiconductor) とよばれ、伝導度はエネルギーギャップの $1/2$ に相当する活性化エネルギーをもつ強い温度変化を示す。元素共有結合半導体は IV 族 (14 族) の原子からできているが、V 族の原子を微量ドーピングすると、V 族原子は伝導帯に電子を与える電子ドナーとして作用する。このような半導体を N 型であるという。また III 族の原子を微量ドーピングしたものは、III 族原子が価電子帯から電子を奪う電子アクセプタとして作用し、価電子帯に正孔ができる。このような半導体は P 型とよばれる。N 型や P 型半導体は外因性半導体 (extrinsic semiconductor) とよばれる。

半導体のキャリア輸送のメカニズムは、電界によるドリフトのほかに、キャリアの濃度勾配によってひき起こされる拡散が重要である。

4.2.1 正孔 Positive hole

価電子帯のブリルアンゾーン (B.Z.) のすべての状態、すなわち $2N$ 個のエネルギー状態が電子で完全に占有されている場合を考えよう。このような状況では、電子に外力が加えられても、運動量 $\hbar k$ を増加させる余地はないので、電子は移動できない。いま、波数 k_e の電子を何らかの方法で価電子帯から抜き取り、完全に占有されている B.Z. に 1 つ空席をつくったとする。この $2N-1$ 個の電子からなる系の挙動は正孔 (positive hole), すなわち正の電荷 $+e$ と正の質量をもった粒子として扱えることを以下に示そう。

1. 完全に占有された B.Z. の波動ベクトルの総和はゼロである： $\sum \vec{k} = 0$ 。したがって失われた電子のもっていた波動ベクトルを $\vec{k}_e$ とすると 1 個の電子を失った系の波動ベクトルの総和 $\vec{k}_h$ は

$$\vec{k}_h = \sum \vec{k} - \vec{k}_e = -\vec{k}_e \quad (4.45)$$

この $\vec{k}_h$ が正孔の波動ベクトルになる。

2. 価電子帯のエネルギーのゼロを、バンドの最上端にとる。失われた電子の有していたエネルギー E_e が低いほど、残された系のエネルギーは高くなる。すなわち正孔のエネルギーは失われた電子のエネルギーと符号が反対になる。したがって 1 個の電子を失った系のエネルギー E_h とすると $E_e(\vec{k}_e) = E_e(-\vec{k}_e) = -E_h(-\vec{k}_e) = -E_h(\vec{k}_h)$ であるから

$$E_h(\vec{k}_h) = -E_e(\vec{k}_e) \quad (4.46)$$

式 (4.45) と (4.46) から正孔のバンド ($E - \vec{k}$ 関係) をかくことができる。正孔バンドは価電子帯の最上端に関して、電子の $E - \vec{k}$ 曲線と反転対称になることがわかる。

3. $E - \vec{k}$ 関係から明らかなように正孔と失われた電子の速度は等しい。すなわち

$$\vec{v}_h = \vec{v}_e \quad (4.47)$$

4. 正孔のバンドから明らかなように

$$m_h = -m_e \quad (4.48)$$

5. 電界 $\vec{E}$ と磁界 $\vec{B}$ を印加したときの電子の運動方程式

$$\hbar \frac{d\vec{k}_e}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v}_e \times \vec{B}) \quad (4.49)$$

に $\vec{k}_e$ の代わりに $-\vec{k}_h$ を, $\vec{v}_e$ の代わりに $\vec{v}_h$ を代入すると

$$\hbar \frac{d\vec{k}_h}{dt} = e(\vec{E} + \vec{v}_h \times \vec{B}) \quad (4.50)$$

を得る. これから正孔の運動方程式は正電荷 e の粒子の運動方程式であることがわかる. 正電荷は図 (配布 fig.9) の価電子帯による電子電流輸送とも首尾が一貫している: 電流は (b) の軌道 G にある不対電子 (E に電子がないので) によって輸送される.

$$\vec{j} = (-e)\vec{v}(G) = (-e)[- \vec{v}(E)] = e\vec{v}(E) \quad (4.51)$$

これはまさに E の欠損電子の速度で動く正電荷の電流である.

4.2.2 半導体のキャリア密度

半導体の電流を運ぶ荷電粒子, すなわちキャリアは伝導帯の電子と価電子帯の正孔である. 電子のキャリア密度 n_e は

$$n_e = \int_{E_c}^{E'_c} g_c(E) f(E) dE \quad (4.52)$$

で与えられる. ここで E_c と E'_c はそれぞれ伝導帯の下端と上端のエネルギーである. 伝導帯の DOS $g_c(E)$ は式 (1.54) を参照して

$$g_c(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_c^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \quad (4.53)$$

とあらわせる. ただし m_e^* は電子の有効質量である. したがって n_e は

$$n_e = \int_{E_c}^{E'_c} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} dE \quad (4.54)$$

となる.

正孔のエネルギー E を電子の価電子帯の表示を使って

$$E = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4.55)$$

とあらわす. E_v は価電子帯の上端のエネルギーである. 伝導帯の電子と同じようにして, 価電子帯の正孔の DOS は

$$g_v(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E_v - E)^{1/2} \quad (4.56)$$

とあらわされる. 正孔のフェルミ分布関数は非占有確率 $1 - f(E)$ を使う. すなわち

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{(E_f-E)/kT} + 1} \quad (4.57)$$

であるから, 正孔密度 n_h は

$$n_h = \int_{E'_v}^{E_v} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{(E_v - E)^{1/2}}{e^{(E_f-E)/kT} + 1} dE \quad (4.58)$$

ここで, E'_v は価電子帯の下端である.

半導体のフェルミレベル E_f はバンドギャップ ($E_g = E_c - E_v$) 内にあって

$$E_v \leq E_f \leq E_c \quad (4.59)$$

である。キャリアのエネルギー E と E_f の差が kT 程度、あるいはそれ以下であれば半導体は縮退 (degenerate) しているといい、キャリア濃度は式 (4.54) あるいは (4.58) で与えられる。ドナーあるいはアクセプタ不純物をヘビードープした場合は縮退半導体になる。Si では、 $E_g = 1.1$ eV である。また室温 (300K) の熱エネルギーは 0.026 eV である。したがって多くの場合、 E_f は E_c あるいは E_v から数 kT 離れたギャップ内にある。このような場合はフェルミ分布関数は次のボルツマン分布関数で近似できる。

$$f(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \quad (4.60)$$

この f あるいは $1 - f$ はエネルギー E に対して急速に減少するので E'_c を ∞ とし、 E'_v を $-\infty$ とすることができる。すると式 (4.54) は次のように近似できる。

$$n_e = \int_{E_c}^{\infty} \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2} \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) dE \quad (4.61)$$

$x = (E - E_c)/kT$ とおくと、 n_e は

$$n_e = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_e^* kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \int_0^{\infty} x^{1/2} \exp(-x) dx \quad (4.62)$$

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} \exp(-x) dx = \frac{\pi^{1/2}}{2} \quad (4.63)$$

を使って

$$n_e = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (4.64)$$

$\exp$ 関数の前の定数を E_c における有効状態密度 (effective density of states) N_c と定義する。すなわち伝導帯のすべての状態が E_c にあると仮定する。有効 DOS は

$$N_c = 2 \left(\frac{m_e^* kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (4.65)$$

したがって

$$n_e = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (4.66)$$

同じようにして

$$n_h = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right) \quad (4.67)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{m_h^* kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \quad (4.68)$$

は価電子帯の 有効 DOS である。

式 (4.66) と式 (4.67) の積をとると

$$n_e n_h = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) \quad (4.69)$$

で、これは $n_e = n_h = n_i$ とおいた真性半導体のキャリア密度 n_i の 2 乗である。すなわち熱平衡状態における電子と正孔との間には、次の関係が成り立つ。

$$n_e n_h = n_i^2 \quad (4.70)$$

真性キャリア密度 n_i は

$$n_i = (N_c N_v)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{2kT}\right) \quad (4.71)$$

n_i はバンドギャップ $E_g = E_c - E_v$ に関係している. n_i の温度変化は $\exp$ 関数で支配され, バンドギャップの $1/2$ の活性化エネルギーをもつ. 外因性半導体の伝導度も, 高温の真性領域においては式 (4.71) で表される温度変化を示す. 真性半導体のフェルミレベルは式 (4.54) と (4.58) を等しいとおくことによって得られる.

$$\begin{aligned} E_f = E_i &= \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \\ &= \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3kT}{4} \ln \left(\frac{m_h^*}{m_e^*} \right) \end{aligned} \quad (4.72)$$

室温では第2項はバンドギャップに比べて非常に小さいので, 真性フェルミレベル, すなわち真性半導体のフェルミレベルは一般にバンドギャップのほぼ中央にある.

半導体	$E_g(\text{eV})$	$n_i(\text{cm}^{-3})$ at 300K	$N_c(\text{cm}^{-3})$	$N_v(\text{cm}^{-3})$	ϵ^*
Si	1.11	1.45×10^{10}	2.8×10^{19}	1.04×10^{19}	11.9
GaAs	1.40	1.79×10^6	4.7×10^{17}	7.0×10^{18}	13.1

4.2.3 ドナーとアクセプタ

不純物がドーピングされると, 半導体は外因性になり, 不純物エネルギーレベルができる. IV 族単元素半導体の Si や Ge に対しては, V 族元素の P, As, Sb など電子ドナーになり, III 族元素の B, Al, Ga, Inなどは電子アクセプタになる. 不純物レベルを p 計算するには水素原子模型が使える. 式 (1.23) で, 電子の静止質量 m の代わりに有効質量 m_e^* を使い, ϵ_0 の代わりに半導体の誘電率 ϵ_s を使うとドナーのイオン化エネルギー E_d を求めることができる:

$$E_d = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_s} \right)^2 \left(\frac{m_e^*}{m} \right) E_H \quad (4.73)$$

ここで E_H は式 (1.23) で $Z = 1$, として与えられるエネルギーである. $E_H = -13.6 \text{ eV}$ として E_c から測ったドナーのイオン化エネルギーを式 (4.73) から求めると, Si では 0.025 eV , GaAs では 0.005 eV となる. アクセプタのイオン化エネルギーも同じように計算できる. E_v から測ったアクセプタのイオン化エネルギーは Si, GaAs とともに 0.05 eV である.

浅いドナー (shallow donor) に対しては, 熱エネルギーによって, 室温ではすべてのドナー不純物はイオン化され, ドナーと同じ数の電子が伝導帯にできる. この状態を完全イオン化といい

$$n_e = N_d \quad (4.74)$$

ここで N_d はドナー密度である. この場合の正孔密度 n_h は

$$n_h = \frac{n_i^2}{n_e} = \frac{n_i^2}{N_d} \quad (4.75)$$

で与えられる. 通常 $n_e \gg n_h$ で, このような半導体は Hall 係数の符号が負 (negative) になることから, n -型半導体とよばれる. この場合, 電子を多数キャリアといい, 正孔を少数キャリアという. 式 (4.66) と (4.74) からフェルミレベルを求めると

$$E_c - E_f = kT \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right) \quad (4.76)$$

同様に浅いアクセプタ (shallow acceptor) に対し, 完全イオン化状態では

$$n_h = N_a \quad (4.77)$$

ここで N_a はアクセプタ密度である。電子密度 n_e は

$$n_e = \frac{n_i^2}{n_h} = \frac{n_i^2}{N_a} \quad (4.78)$$

で与えられる。この場合は $n_h \gg n_e$ で、半導体は Hall 係数の符号が正 (negative) になるので、 p -型であり、多数キャリアは正孔である。式 (4.67) と (4.77) からフェルミレベルは

$$E_f - E_v = kT \ln \left(\frac{N_v}{N_a} \right) \quad (4.79)$$

電子と正孔の密度を真性キャリア密度 n_i とフェルミレベル E_f で表す。式 (4.54) と (4.58) から

$$\begin{aligned} n_e &= N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_f}{kT} \right) \\ &= N_c \exp \left(-\frac{E_c - E_i}{kT} \right) \exp \left(\frac{E_f - E_i}{kT} \right) \\ &= n_i \exp \left(\frac{E_f - E_i}{kT} \right) \end{aligned} \quad (4.80)$$

および

$$\begin{aligned} n_h &= N_c \exp \left(-\frac{E_f - E_v}{kT} \right) \\ &= n_i \exp \left(\frac{E_i - E_f}{kT} \right) \end{aligned} \quad (4.81)$$

多数キャリアの温度変化はバンドギャップと不純物密度に左右される。Si の場合は低温の freeze-out 領域、 $-150 \sim 200$ °C の外因性領域、それ以上の高温の真性領域に分けられ、外因性領域ではキャリア密度は温度に対して変化せず、一定の値を示す。

4.2.4 キャリアの拡散

ここからは、半導体の伝導型、すなわち n 型、 p 型に注目して、キャリアの物理量を示す添字に n, p を使う。電子密度が x 方向に変化していると仮定する。 $x = 0$ の断面を単位時間単位面積あたりに通過する電子の数を考えよう。電子は熱速度 v_{th} 、平均自由行程 l でランダムな熱運動をしている。 $(l = v_{th}\tau, \text{ここで}\tau\text{は平均自由時間、であることに注意する。})$ $x = -l$ (1 自由行程分左) にある電子は左あるいは右に移動するチャンスは等しく、平均自由時間 τ 内にそのうちの半数は $x = 0$ の断面を通る。左側から $x = 0$ の断面の単位面積を通過する平均電子流量 F_1 を電子数で表すと

$$F_1 = \frac{1/2 \cdot n(-l) \cdot l}{\tau} = \frac{1}{2} n(-l) \cdot v_{th} \quad (4.82)$$

同様に、 $x = l$ にある電子が右側から $x = 0$ の断面の単位面積を通過する平均電子流量 F_2 は

$$F_2 = \frac{1}{2} n(l) \cdot v_{th} \quad (4.83)$$

左から右へのキャリア流の正味の流量は

$$F = F_1 - F_2 = -\frac{1}{2} v_{th} [n(-l) - n(l)] \quad (4.84)$$

$x = \pm l$ における密度をテーラー級数展開の最初の 2 項で近似すると、

$$F = \frac{1}{2} v_{th} \left[\left(n(0) - l \frac{dn}{dx} \right) - \left(n(0) + l \frac{dn}{dx} \right) \right] \quad (4.85)$$

$$= -v_{th} l \frac{dn}{dx} \equiv -D_n \frac{dn}{dx} \quad (4.86)$$

ここで,

$$D_n = v_{th} l \quad (4.87)$$

は拡散係数 **diffusivity** とよばれる. 1 個の電子キャリアは $-e$ の電荷を持っているから, キャリア流は次の電流を生じる:

$$J_n = -eF = eD_n \frac{dn}{dx} \quad (4.88)$$

拡散電流は電子密度の位置微分に比例する. 同様に正孔の拡散電流は

$$J_p = eF = -eD_p \frac{dp}{dx} \quad (4.89)$$

となる. 拡散電流は濃度勾配のあるキャリアの熱運動によって生じる.

4.2.5 アインシュタインの関係

1 次元の場合, エネルギーの等分配原理により次の関係がなりたつ:

$$\frac{1}{2} m_n v_{th}^2 = \frac{1}{2} kT \quad (4.90)$$

式 (4.21) と 式 (4.90), および関係 $l = v_{th} \tau$ を使くと, 式 (4.87) の拡散係数は

$$D_n = v_{th} l = v_{th}^2 \tau = \left(\frac{kT}{m_n} \right) \left(\frac{m_n \mu_n}{e} \right) \quad (4.91)$$

したがって,

$$D_n = \left(\frac{kT}{e} \right) \mu_n \quad (4.92)$$

式 (4.92) はアインシュタインの関係 **Einstein relation** として知られる. この関係は半導体における拡散によるキャリア輸送とドリフトによるキャリア輸送を特徴づける 2 つの重要な定数 (拡散係数と移動度) を関係づける. アインシュタインの関係はまた D_p と μ_p との間にもなりたつ.

4.2.6 電流密度の式

濃度勾配に加えて 電界が存在すると, ドリフト電流と拡散電流の両方が流れる. 任意の位置における全電流密度は両成分の和である:

$$J_n = e\mu_n nE + eD_n \frac{dn}{dx} \quad (4.93)$$

ここで E は x 方向の電界である.

同様の表現は正孔電流についても得られる:

$$J_p = e\mu_p pE - eD_p \frac{dp}{dx} \quad (4.94)$$

全電流密度は式 (4.93) と式 (4.94) の和で与えられる:

$$J_{cond} = J_n + J_p \quad (4.95)$$

4.2.7 p - n 接合の熱平衡条件

一様にドーピングされた、別々の p および n 型半導体材料があるとする。フェルミ準位 E_f は、 p 型では価電子帯の上端近くにあり、 n 型では伝導帯の下端近くにある。これら半導体の2つの領域を結合させると、 p - n 接合が形成される。接合部の大きなキャリア濃度勾配はキャリア拡散をひきおこす。 p 側から正孔が n 側に拡散し、 n 側から電子が p 側に拡散する。正孔が p 側から失われ続けると、接合部近傍の負のアクセプタイオン (N_A^-) の一部は補償されない状態になる。同様に、接合部近傍の正のドナーイオン (N_D^+) も、電子が n 側から失われ、その一部は補償されない。結果として接合の p 側近傍に負の空間電荷が形成され、 n 側近傍に正の空間電荷が形成される。この空間電荷領域は正電荷から負電荷に向かう電界をつくり出す。電界は正孔および電子の拡散電流 (両者とも同方向) 方向と逆方向である。この電界によるドリフト電流は両キャリアとも同方向で、拡散電流とは逆向きである。熱平衡状態 (定常状態でもある) では接合を流れる正味の電流はゼロである。両タイプのキャリアに対して、電界によるドリフト電流は濃度勾配による拡散電流と厳密に打ち消し合わなければならない。式 (4.94) から

$$\begin{aligned} J_p &= J_p(\text{drift}) + J_p(\text{diffusion}) \\ &= e\mu_p p E - eD_p \frac{dp}{dx} \\ &= e\mu_p p \left(\frac{1}{e} \frac{dE_i}{dx} \right) - kT\mu_p \frac{dp}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (4.96)$$

ここで、

$$-eE = -(\text{gradient of electron potential energy}) = \frac{dE_i}{dx} \quad (4.97)$$

とアインシュタインの関係 $D_p = kT\mu_p/e$ を使った。正孔濃度の式

$$p = n_i e^{(E_i - E_f)/kT} \quad (4.98)$$

とその導関数

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p}{kT} \left(\frac{dE_i}{dx} - \frac{dE_f}{dx} \right) \quad (4.99)$$

を式 (4.96) に代入すると正味の正孔電流密度が得られる:

$$J_p = \mu_p \frac{dE_f}{dx} = 0 \quad (4.100)$$

あるいは

$$\frac{dE_f}{dx} = 0 \quad (4.101)$$

同様にして、正味の電子電流密度を得る:

$$\begin{aligned} J_n &= J_n(\text{drift}) + J_n(\text{diffusion}) \\ &= e\mu_n n E + eD_n \frac{dn}{dx} \\ &= \mu_n \frac{dE_f}{dx} = 0 \end{aligned} \quad (4.102)$$

このようにして、正味の電子および正孔の電流がゼロであるという条件のためには、フェルミ準位が試料のいたるところで一定 (i.e. x によらない) でなければならない。

熱平衡ではフェルミ準位が一定であることから、接合部での空間電荷分布が決まる。空間電荷分布と静電ポテンシャル ψ はポアソンの方程式によって決まる:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho_s}{\epsilon_s} = \frac{q}{\epsilon_s} (N_D - N_A + p - n) \quad (4.103)$$

ここで, すべてのドナーとアクセプタはイオン化していると仮定している.

接合部から離れた領域では, 電荷中性が保持され空間電荷密度はゼロである. 中性領域では式 (4.103) は次のように簡単化される.

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = 0 \quad (4.104)$$

and

$$N_D - N_A + p - n = 0 \quad (4.105)$$

p 型中性領域では, $N_D = 0$, $p \gg n$ とする. フェルミ準位から測った p 型中性領域の静電ポテンシャルを ψ_p と表すと, 式 (4.105) で $N_D = n = 0$ とおき, その結果 ($p = N_A$) を式 (4.98) に代入すると

$$\psi_p \equiv -\frac{1}{q}(E_i - E_f)|_{x \leq -x_p} = -\frac{kT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (4.106)$$

同様に, フェルミ準位から測った n 型中性領域の静電ポテンシャルは

$$\psi_n \equiv -\frac{1}{q}(E_i - E_f)|_{x \geq x_n} = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_D}{n_i} \quad (4.107)$$

熱平衡における p 側と n 側の中性領域の全静電ポテンシャル差を内蔵電位 **built-in potential** V_{bi} という:

$$V_{bi} = \psi_n - \psi_p = \frac{kT}{q} \ln \frac{N_A N_D}{n_i^2} \quad (4.108)$$

中性領域から接合部に向かって進んでいくと, まず狭い遷移領域がある. ここでは不純物イオンの空間電荷が可動キャリアによって部分的に補償されている. 遷移領域を越えると可動キャリア密度がゼロである完全な空乏化領域になる. これを空乏領域 **depletion region** とよぶ (空間電荷領域ともよぶ). 通常の Si や GaAs の p - n 接合では遷移領域の幅は空乏領域の幅に比べて十分狭いので, 遷移領域を無視することができる. 式 (4.106), (4.107) の x_p , x_n はそれぞれ, p 側と n 側の空乏層幅を表す. $p = n = 0$ の完全な空乏化領域では式 (4.103) は

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon_s}(N_A - N_D) \quad (4.109)$$

不純物分布 $N_A(x)$, $N_D(x)$ が与えられると, 式 (4.109) から接合部のポテンシャルプロファイル, 空乏領域の幅, 空乏層容量を求めることができる. また式 (4.108) からスタートして, 接合部境界の多数キャリア密度を外部バイアス V で表し, 多数キャリアの対向領域での拡散電流 (注入電流) I を計算し, p - n 接合の特徴的な整流特性を求めることができる.

演習問題

1. 式 (4.11) のなりたつことを説明せよ.

2. $x = \frac{\tau}{t/N}$ ($x > 0$) とおいて

$$\left(1 - \frac{t/N}{\tau}\right)^N = \left[\left(1 - \frac{1}{x}\right)^x\right]^{t/\tau} \rightarrow e^{-t/\tau} \quad (x \rightarrow \infty)$$

を証明せよ.

3. 電子が θ と $\theta + d\theta$ の間に散乱される確率は $P(\theta)2\pi \sin \theta d\theta$ で与えられると仮定したが, この仮定の妥当性を説明せよ.
4. 10^{16} As atoms/cm³ のドーピングされた Si の 300K における多数キャリア密度, 少数キャリア密度およびフェルミレベルを求めよ.
5. Si の液体窒素温度 (77K), 室温 (300K), 100°C における E_i を求めよ. E_i はギャップの中央にあるとしてよいのか?
6. 10^{15} , 10^{17} , 10^{19} P atoms/cm³ をドーピングした Si の室温におけるフェルミレベルを, 完全イオン化を仮定して計算せよ. 求めたフェルミレベルの値から, 完全イオン化の仮定が正しいかどうか, チェックせよ.
7. $N_A = 10^{24}$ m³, $N_D = 10^{21}$ m³ の Si $p-n$ 接合の 300K における内蔵電位を計算せよ.

Chapter 5

誘電体の基本的性質

絶縁体では電子が原子や分子に束縛されていて、金属のような導体内の電子のように自由に動き回ることとはできない。しかし外部から電界が加えられると、絶縁体内の電荷は原子や分子から移動することなく、再分布する。このように物質の重心が電荷の中心と一致しない状態を電気分極という。電気分極を起こす点に着目して、絶縁体は誘電体ともよばれる。一般に可動電荷と束縛電荷をもつ物質では、電界は電流と分極を同時に引き起こす。この章では主に絶縁的な誘電体の印加電界に対する応答を考察する。物質の電気分極を引き起こすミクロな分極は原子内電子の変位による電子分極、イオンの変位によるイオン分極、双極子分子の配向による配向分極に分類される。

5.1 電気分極

誘電体に外部電界をかけると、誘電体を構成する原子、分子あるいはイオンが電氣的な変位を起こし、電気双極子モーメントが発生する。このような内部の電氣的な変位を起こすことを電気分極とよんでいる。大きさ Q で逆符号の 2 つの電荷が距離 l だけ離れて置かれた電気双極子の双極子モーメント $\vec{p}$ は

$$\vec{p} = Q\vec{l} \quad (5.1)$$

である。ただし、 $\vec{l}$ は $-Q$ から Q へ向かう位置ベクトルである。外部電界のもとに置かれた誘電体は、その構成要素のつくる微小な電気双極子の集合体とみなすことができる。そのような電気双極子が単位体積当たり N 個あるとし、電気双極子モーメントを $\vec{p}$ とすると

$$\vec{P} = N\vec{p} \quad (5.2)$$

を分極ベクトル (electric polarization vector) という。分極ベクトルの大きさ P は分極方向に単位長さ (1 メートル) の辺をもった立方体の、分極方向に垂直な面の電荷の電気量に等しい。分極方向に垂直な表面の厚さ l の表面層に表面電荷が現れるので、電荷密度 σ の大きさは

$$\sigma = NQl = N(Ql) = Np = P \quad (5.3)$$

となるからである。また、 P は電気分極した誘電体の分極の方向に垂直な断面の単位断面積を、分極によって通過する電気量に等しいと表現できる。したがって分極ベクトルの単位は C/m^2 である。

等方性の誘電体に対しては、分極ベクトル $\vec{P}$ の向きは加えた電界の方向に一致し、電界が弱ければ誘電体内の電界 $\vec{E}$ に比例することが知られている。すなわち

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (5.4)$$

ここで、 χ_e は電気感受率 (electric susceptibility) とよばれ、無次元量である。

5.2 電束密度 $\vec{D}$

誘電体は全体としては電氣的に中性であるが、外部電界のもとに置かれると、その表面や内部に電気分極にもとづく電荷、すなわち分極電荷 (polarization electric charge) が現れる。いま、電気容量 C_0 の平行平板コンデンサーを考える。電極間が真空の場合に、外部電圧 V_0 を加えたときに電極に蓄えられる電荷 Q_0 と電極間に生じる電界 E は電極間隔を d とすると、

$$Q_0 = C_0 V_0, \quad E_0 = \frac{V_0}{d} \quad (5.5)$$

である。ここで外部電圧を切り、電極間に誘電体を挿入した場合を考えると、誘電体の電極と接する表面に分極電荷が現れる。分極電荷密度を σ_P とすると、プラス側電極の誘電体表面には $-\sigma_P$ が、マイナス電極側の誘電体表面には $+\sigma_P$ が現れる。 σ_P は

$$\sigma_P = QNl = pN = P \quad (5.6)$$

となり、分極の大きさ P に等しい。分極 $\vec{P}$ は外部電界 $\vec{E}_0$ と同じ向きで、誘電体内の電界 $\vec{E}$ を真空中の電界 $\vec{E}_0$ より弱めるようにはたらく。

いま外部から与えられた電荷を真電荷とよび Q_t で表す。その表面密度を σ_t とすると $Q_t = \sigma_t S$ (S は電極面積) である。 σ_t のつくる電界を考えよう。プラス側の電極を囲む閉曲面 S に Gauss の定理を適用すると

$$\int_S \vec{E}_t \cdot d\vec{S} = \frac{Q_t}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_t S}{\varepsilon_0} \quad (5.7)$$

となる。閉曲面の側面からの寄与は無視できて、マイナス側の電極の寄与も考慮すると、真電荷のつくる電界は電極間にのみ存在して、その大きさは

$$E_t = \sigma_t / \varepsilon_0 \quad (5.8)$$

となる。誘電体内の電界をつくるための有効な電荷密度を σ_f とおくと、

$$\sigma_f = \sigma_t - \sigma_P \quad (5.9)$$

であり、誘電体の実質的に受ける電界 $\vec{E}$ の大きさは

$$E = \frac{\sigma_f}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_t - \sigma_P}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_t - P}{\varepsilon_0} \quad (5.10)$$

である。 σ_f を自由電荷の表面密度とよぶ。

誘電体内の電界は、外部電界 $\vec{E}_t$ と電気分極によって生じる電界 $\vec{E}_P$ の和で表せるとすると

$$\vec{E} = \vec{E}_t + \vec{E}_P \quad (5.11)$$

である。平行平板コンデンサーではこれらの電界の方向は一致しているから、式 (5.8) と (5.10) を式 (5.9) に代入すると

$$\varepsilon_0 E = \sigma_t - \sigma_P = \varepsilon_0 E_t - \sigma_P = \varepsilon_0 E_t - P \quad (5.12)$$

となる。これをベクトル表示すると

$$\varepsilon_0 \vec{E}_t = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (5.13)$$

となる。式 (5.11) と式 (5.13) を比較すると

$$\vec{E}_P = -\frac{\vec{P}}{\varepsilon_0} \quad (5.14)$$

であるから、誘電体内の電界 $\vec{E}$ は

$$\vec{E} = \vec{E}_t - \frac{\vec{P}}{\epsilon_0} \quad (5.15)$$

となることがわかる。電界 $\vec{E}_P$ は外部電界 $\vec{E}_t$ と常に逆向きで、もとの電界 E_t を弱めるように働く。したがって電界 $\vec{E}_P$ を反電界または反分極電界とよぶ。

式 (5.13) の左辺を $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_t$ と書き、電束密度とよぶ。すなわち

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (5.16)$$

式 (5.10) の関係を式 (5.16) に代入すると、電束密度の大きさ D は

$$D = \sigma_t \quad (5.17)$$

であり、その単位は C/m^2 であることがわかる。

平行平板コンデンサーの正電極に注目し、誘電体内の電界 $\vec{E}$ に Gauss の定理を適用すると

$$\int_S \epsilon_0 \vec{E} \cdot \vec{n} dS = Q_t + (-Q_p) \quad (5.18)$$

が成り立つ。 Q_t と $-Q_p$ はそれぞれ閉曲面 S 内の正の真電荷と負の誘導電荷を表す。分極ベクトル P は負電荷 $-Q_p$ から閉曲面の外に向かうベクトルであるから

$$\int_S \vec{P} \cdot \vec{n} dS = Q_p (> 0) \quad (5.19)$$

と表すことができる。したがって式 (5.18) は

$$\int_S (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \cdot \vec{n} dS = Q_t \quad (5.20)$$

と書き直すことができる。すなわち

$$\int_S \vec{D} \cdot \vec{n} dS = Q_t \quad (5.21)$$

が成り立つ。ここまでは、平行平板コンデンサーについて説明してきたが、式 (5.21) は一般の誘電体を含む系について成り立つ。これは電束密度についての Gauss の定理である。

5.3 $\vec{E}$ と $\vec{D}$ の関係

式 (5.4) と式 (5.16) から、 $\vec{D}$ を $\vec{E}$ で表すと

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (5.22)$$

を得る。ここで

$$\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (5.23)$$

を誘電率といい、 ϵ_0 を真空の誘電率という。SI 単位系で $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} (F/m)$ である。また

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \chi_e \quad (5.24)$$

は比誘電率とよばれ、無次元の量である。

誘電体を含む系では、直接真電荷から $\vec{D}$ を決定し、式 (5.22) の関係から $\vec{E}$ を決定するのが便利である。

5.4 誘電率

誘電率 ε , 比誘電率 ε_r , 電気感受率 χ_e , 電束密度 $\vec{D}$, 電界 $\vec{E}$, 分極 $\vec{P}$ の関係をまとめると, つぎのようになる.

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} \quad (5.25)$$

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_r - 1)\vec{E} = \varepsilon_0\chi_e\vec{E}, \quad \varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_0\chi_e \quad (5.26)$$

誘電体に外部電界が印加されたときのマクロな性質は誘電率を考察することによって知ることができる. さらに誘電率を原子論的な視点から考察してみよう. 誘電体に外部電界が印加されたときの分極は, 原子の原子核とそれを取りまく電子雲の中心の相対位置の変化によるもの, 正負のイオンの相対変移によるもの, 外部電界がなくても存在する電気双極子が配向することによるもの, などが考えられる. これらはそれぞれ

1. 電子分極
2. イオン分極
3. 配向分極

とよんでいる.

5.4.1 原子の電子分極

ヘリウム, アルゴンのような希ガス原子を考える. 原子は Ze の電荷をもつ原子核と, それをとりまく Z 個の電子からできているとする. 原子核の直径約 10^{-15}m に比べ 電子雲の半径は約 10^{-10}m であるから, 原子核を点電荷とみなすことができる. 電子雲は $-Ze$ の電荷が半径 R の球内に一様に分布しているとする. この原子に電界 $\vec{E}$ を加えると, 原子核と電子雲には相対変位が生じる. その変位を求めてみよう. 変位を x とし, 電子雲はその形を変えないとする. 原子核に働く力は電界によるものと電子雲によるもので, 電界によるものは ZeE である. 電子雲の位置 x つくる電界は, 球対象性を考慮すると動径方向の成分 E_r のみとなり, 動径 r だけの関数である. Gauss の定理を用いると,

$$\int_S E_r dS = E_r(r) \cdot 4\pi r^2 = \frac{1}{\varepsilon_0} \int \rho(r) dV = \frac{1}{\varepsilon_0} \left(\frac{-Ze}{\frac{4}{3}\pi R^3} \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 \right) = -\frac{Zer^3}{\varepsilon_0 R^3} \quad (5.27)$$

から, $r = x$ とおいて

$$E_r(x) = -\frac{Zex}{4\pi\varepsilon_0 R^3} \quad (5.28)$$

と求まる. 平衡状態では外部電界による力 ZeE と電子雲のつくる電界による力 $ZeE_r(x)$ の和はゼロであるから

$$ZeE - ZeE_r(x) = ZeE - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{(Ze)^2 x}{R^3} = 0 \quad (5.29)$$

がなりたつ. すなわち, 平衡状態では原子核と電子雲の相対変位は

$$x = (4\pi\varepsilon_0 R^3 / Ze) E \quad (5.30)$$

となる. 原子に電界が加えられると, 電気的には中性であるが, 原子核と電子雲の中心が距離 x だけ離れるために, 電気双極子モーメントをもつようになる. すなわち原子は

$$p = Zex = 4\pi\varepsilon_0 R^3 E = \alpha E \quad (5.31)$$

の双極子モーメントをもつことになる. このように, 電界 $\vec{E}$ で誘起された双極子モーメントは電界の強さに比例し, その比例係数 α を分極率とよぶ. 電子雲の変位による分極を電子分極といい, その分極率を電子

分極率とよび以後 α_e であらわす。分極率の単位は Fm^2 である。単位体積 (1m^3) 中の原子数を N とすると、分極、すなわち単位体積当たりの双極子モーメントは

$$\vec{P} = N\alpha_e \vec{E} \quad (5.32)$$

である。この式と式 (5.26) をくらべると

$$\varepsilon_0(\varepsilon_r - 1) = N\alpha_e \quad (5.33)$$

となる。すなわち、実測できる量 ε_r と原子の定数 α との関係が得られる。希ガスの分極率を下表に示す。単位は 10^{-40}Fm^2 である。

	He	Ne	A	Kr	Xe
α_e	0.18	0.35	1.43	2.18	3.54

原子が大きくなるにしたがって分極率の増大することがわかる。原子の電子分極率は、その電子構造によって完全に決まることに注意する。また電子分極率は温度にも依存しないことが理解できる。

5.4.2 固体の電子分極

気体の誘電的性質を説明するのに、上の節であつかった原子の電子分極の考察をそのまま適用することができる。しかし液体や固体の場合は、気体の場合と違って、双極子モーメントを誘起するのは式 (5.32) のような外部電界ではなく内部電界である。したがって、液体や固体の電子分極による誘電率を考察するためには、固体内の原子あるいは分子にはたらく局所電界を求める必要がある。

ここでは単元素固体を考え、電気分極は電子分極によるものとしよう。いま注目する原子の位置の局所電界 $\vec{E}_{local}$ を

$$\vec{E}_{local} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 + \vec{E}_2 + \vec{E}_3 \quad (5.34)$$

と表すことにする。ここで各電界は

$\vec{E}_0$: 外部から印加された電界 ($\vec{E}_t$)

$\vec{E}_1$: 試料の表面電荷にもとづく巨視的な反分極電界 ($\vec{E}_p$)

$\vec{E}_2$: 仮想的な球状空洞の表面電荷によるローレンツ電界

$\vec{E}_3$: 仮想的な球状空洞内の双極子による電界

仮想的な球状空洞は等方的な誘電体につくられた、原子より十分大きく、試料より十分小サイズのものである。平行平板コンデンサーの構成を考え、その軸を z 方向にとる。空状空洞の表面には z 方向を向いた分極の大きさ P に等しい表面電荷があらわれる。正電極側の半球は正電荷に、負電極側の半球は負電荷になる。 z 軸に垂直な球面上の環状面積微分を $d\vec{A}$ とすると、電荷分布は

$$\vec{P} \cdot d\vec{A} = +PdA \cos \theta \quad (5.35)$$

で与えられる。ただし θ は z 軸と環状面積微分 $d\vec{A}$ のなす角であり、

$$dA = R \sin \theta d\phi \cdot R d\theta \quad (5.36)$$

である。ただし R は球状空洞の半径である。この環状微分電荷の空洞中心につくる電界 dE_R は

$$dE_R = \frac{PdA \cos \theta}{4\pi\varepsilon_0 R^2} = \frac{P \cos \theta}{4\pi\varepsilon_0} \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.37)$$

である。対称性から上式の z 成分がローレンツ電界 $\vec{E}_2$ になるから

$$\vec{E}_2 = \int \int dE_R \cos \theta = \int \int \frac{P \cos^2 \theta dA}{4\pi\varepsilon_0 R^2} = \frac{P}{2\varepsilon_0} \int_0^\pi \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{P}{3\varepsilon_0} \quad (5.38)$$

となる。また球状空洞内の双極子による電界 $\vec{E}_3$ は対称性から $\vec{E}_3 = 0$ であることが容易にわかる。誘電体媒質内の巨視的電界を $\vec{E}$ とすると

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}_1 \quad (5.39)$$

であるから、これを使って局所電界 $\vec{E}_{local}$ を表すと

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{P}{3\epsilon_0} \quad (5.40)$$

となる。

一般に局所電界 E_{local} は次のようにあらわされる。

$$E_{local} = E + (\gamma/\epsilon_0)P \quad (5.41)$$

P は分極、すなわち単位体積の双極子モーメント、 γ は局所電界係数とよばれる比例定数である。上に述べたローレンツ電界は $\gamma = 1/3$ に相当する。単元素誘電体を考えると、原子の電子分極の式 (5.32) の外部電界を局所電界におきかえて球状空洞内の双極子による電界

$$P = N\alpha_e E_{local} \quad (5.42)$$

と書くことができる。 E_{local} に式 (5.41) を代入して

$$P = \frac{N\alpha_e E}{1 - (\gamma N\alpha_e/\epsilon_0)} \quad (5.43)$$

を得る。すると原子の場合と同じように、この式と式 (5.26) をくらべると

$$\epsilon_0(\epsilon_r - 1) = \frac{N\alpha_e}{1 - \gamma N\alpha_e/\epsilon_0} \quad (5.44)$$

$\gamma = 1/3$ と仮定するならば、いわゆる Clausius-Mosotti の式が得られる。

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N\alpha_e}{3\epsilon_0} \quad (5.45)$$

このようにして、固体の誘電率を原子に関する量であらわすことができた。

周期表第4族中の3元素誘電率 ϵ_r を示す。

	diamond	Si	Ge
ϵ_r	5.68	12	16

気体の場合は $(\epsilon_r - 1)$ は 10^{-3} から 10^{-4} の程度であるのに対して、大部分の固体では、 $(\epsilon_r - 1)$ は1または10の程度である。この差は単位体積中の原子の数の差からくるものである。

5.4.3 イオン分極

アルカリハロゲン化合物のようなイオン結晶では、外部電界によって正イオンと負イオンが互いに逆方向に変位して分極を起こす。全分極は電子分極とイオン分極からなる。すなわち

$$P = P_e + P_i \quad (5.46)$$

この結晶を1つの巨大な分子とみなすと、外部電界がなければ分極はゼロである。詳細な説明は省略するが、イオン分極 P_i は全分極の大部分を占めている。電磁波のスペクトルの可視部に相当する 5×10^{14} Hz 程度の周波数において誘電率を測定すると、比較的重い正および負イオンは、電界の速い変化に追従できな

い. したがってこの領域では電子分極 P_e のみを測定していることになる. 一方直流の誘電率 (静誘電率) 測定から $P_e + P_i$ が得られる. 静的な比誘電率を ε_{rs} , 光周波数の比誘電率を ε_{re} とすると式 (5.26) にしたがって

$$\varepsilon_0(\varepsilon_{rs} - 1)E = P_e + P_i \quad (5.47)$$

$$\varepsilon_0(\varepsilon_{re} - 1)E = P_e \quad (5.48)$$

となる. 両式から

$$P_i = \varepsilon_0(\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{re})E \quad (5.49)$$

であるから, ε_{rs} と ε_{re} の差がイオン分極の程度をあらわすことがわかる. アルカリハロゲン化合物の ε_{rs} と ε_{re} を表に示す. 光周波数における 誘電率 ε_{re} は屈折率 n から求めたものである.

固体の種類	ε_{rs}	$\varepsilon_{re} = n^2$	固体の種類	ε_{rs}	$\varepsilon_{re} = n^2$
LiF	9.27	1.92	KF	6.05	1.85
LiCl	11.05	2.75	KCl	4.68	2.13
LiBr	12.10	3.16	KBr	4.78	2.33
LiI	11.03	3.80	KI	4.94	2.69
NaF	6.0	1.74	RbF	5.91	1.93
NaCl	5.62	2.25	RbCl	5.0	2.19
NaBr	5.99	2.62	RbBr	5.0	2.33
NaI	6.60	2.91	RbI	5.0	2.63

差 ($\varepsilon_{rs} - \varepsilon_{re}$) と, これらの物質の圧縮率との間には相関関係が成立する. 圧縮率は単位圧力の変化に対する体積変化の割合で示され, 硬い物質では小さく, 軟らかい物質では大きい. 外部電界に対して軟らかい結晶はイオンの変位が大きく, 硬い結晶は変位が小さいことが期待される. このような考え方は実験とよく一致する.

5.4.4 配向分極

分子が永久双極子モーメントをもつ固体は, 外部電界によって分子が配向するために, 巨視的な分極が生じる. 固体ニトロベンゼン ($C_6H_5NO_2$), HCl, H_2O などがこの例である. 一般に固体から液体に相転移する, 融点で ε_r は急増する. 液相では温度の増加に伴って, ε_r は徐々に減少する. HCl の場合は融点で, 不連続に ε_r は微増し, 固相になってさらに低温で ε_r は不連続に急減する. 融点での微増は, ダイポール密度が増加することによる.

5.5 誘電率の周波数依存性

5.5.1 誘電分散

基本的な誘電体の分極として, 電子分極, イオン分極, 配向分極を説明した. これらの他に, 誘電体が不均一な場合に, 電界によって電荷が移動し, 異種物質の境界面に電荷が蓄積されて生じる分極がある. この分極は界面分極または空間電荷分極とよばれている.

誘電体の誘電率は, これらの分極のメカニズムに対応して周波数依存性を示す. これは, 各分極はそれが成立するのにある時間を必要とし, 電界の変化が比較的小さい間は十分その変化についてゆけるが, 変化が早くなるとついてゆけなくなるためである. したがって, 誘電率と周波数の関係を測定すると, ある周波数 f_r の付近で誘電率が減少する. 一般に誘電率が周波数によって変化する減少は誘電分散 (dielectric dispersion) とよばれる. 誘電分散には, 共鳴型と緩和型がある.

電子分極率の分散 (共鳴型)

共鳴型誘電分散の例として, 電子分極率の分散を, $Z = 1$ の場合の希ガス原子モデルで考察する. イオン分極も考え方は同じである. 式 (5.29) から, 電界 E によって電子雲が受ける力 F は

$$F = -eE = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 x}{R^3} \quad (5.50)$$

となり, 相対変移 x に比例する, いわゆる復元力 (restoring force) である. 比例係数は復元力係数とよばれ, ここでは c で表すことにする. 復元力が働く系の運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -cx \quad (c > 0) \quad (5.51)$$

と表せる. この解は

$$x = a \cos \left(\sqrt{\frac{c}{m}} t + \beta \right) \quad a(> 0), \beta : \text{定数} \quad (5.52)$$

の形に書け, 単振動であることがわかる. 角周波数 (共振角周波数) を ω_0 とすると周期 T は

$$T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{c}{m}} \quad (5.53)$$

であり, $c = m\omega_0^2$ である. このような共振角周波数 ω_0 の系に, 角周波数 ω の電界 $E_0 \sin \omega t$ を加えたときの運動方程式は

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = -eE_0 \sin \omega t \quad (5.54)$$

したがって, $x = x_0 \sin \omega t$ に対して

$$m(-\omega^2 + \omega_0^2)x_0 = -eE \quad (5.55)$$

となり, 双極子能率の振幅は

$$p_0 = -ex_0 = \frac{e^2 E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (5.56)$$

電子分極率 α_e は $p_0 = \alpha_e E_0$ で与えられるから

$$\alpha_e = \frac{e^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (5.57)$$

のような周波数依存性を示す. 比誘電率 ϵ_{er} は $\alpha_e = \epsilon_0(\epsilon_{re} - 1)$ で与えられる.

配向分極率の分散 (緩和型)

永久双極子をもつ分子の電界方向への配向には, 分子間相互作用や慣性があるので時間がかかる. また逆に, 誘電体に加えた電界を除いても分極は即時に消えず, 時間に対して指数関数的に減少していく. すなわち

$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (5.58)$$

のようになる. ここで τ は分極がもとの値の $1/e$ に減少するまでの時間であり, 緩和時間 (relaxation time) とよばれる. この場合の比誘電率 ϵ_r は

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r(\infty) + \frac{\epsilon_r(0) - \epsilon_r(\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5.59)$$

のようになり, これは

$$f_r = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (5.60)$$

であらわされる緩和周波数 f_r (relaxation frequency) で, 比誘電率 ϵ_r が急激に減少する.

5.5.2 周波数帯と分極メカニズムの関係

周波数帯と分極メカニズムの関係を表に示す。

周波数帯	界面分極	配向分極	イオン分極	電子分極
～ 可聴周波数	○	○	○	○
～ UHF/μ波	-	○	○	○
～ IR	-	-	○	○
～ UV	-	-	-	○
> UV	-	-	-	-

5.5.3 誘電損

誘電体に周期的に交番する (alternate) 電界 $\vec{E}$ が加えられると、これによって生じる分極 $\vec{P}$ も当然電界と同じ周期で交番するものと考えられる。しかし分極が成立するのにある時間が必要であるから、 $\vec{P}$ の位相は $\vec{E}$ より遅れることになる。いま、 $\vec{E} = E_0 e^{j\omega t}$ なる交变电界を加えたとし、分極 $\vec{P}$ すなわち電束密度 $\vec{D}$ の変化がこれに対し δ だけ遅れるとすれば

$$\vec{D} = D_0 e^{j(\omega t - \delta)} \quad (5.61)$$

と表すことができる。したがって、この場合の誘電率を静電界の場合にならって表すとすれば

$$\text{dielectric constant} = \frac{\vec{D}}{\vec{E}} = \frac{D_0}{E_0} e^{-j\delta} \quad (5.62)$$

となり、誘電率は複素数によって表せばよいことになる。ふつうこれを複素誘電率 (complex dielectric constant) とよび、 ϵ^* で

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (5.63)$$

ただし

$$\epsilon' = \left(\frac{D_0}{E_0}\right) \cos \delta, \quad \epsilon'' = \left(\frac{D_0}{E_0}\right) \sin \delta \quad (5.64)$$

である。複素比誘電率は $\epsilon_r^* = \epsilon^* / \epsilon_0 = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ と表される。 ϵ' , ϵ'' あるいは ϵ_r' , ϵ_r'' と δ の間には

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} \quad (5.65)$$

の関係がある。

上のような複素誘電率で表される比誘電率 ϵ_r^* をもった誘電体をみたした平行平板コンデンサに、角周波数 ω の交流電圧 V を加えたとする。印加交流電圧は $E_0 \cos \omega t$ の電界を生じ、ある瞬時 t に電極の単位面積に $\pm Q(t)$ の電荷が存在するとする。そのときの電束密度は電荷密度に等しい (式 (5.17)) ので、 $D(t) = Q(t)$ である。また電流密度は $J(t) = dQ/dt$ であるから

$$J(t) = \frac{dD}{dt} = j\omega D = j\omega \epsilon^* E = j\omega \epsilon' E + \omega \epsilon'' E \quad (5.66)$$

すなわち、誘電率の虚部 ϵ'' は外部電界と同相の電流成分を決定し、一方誘電率の実部 ϵ' は外部電界より 90° 進んだ電流成分を定めることになる。誘電体の毎秒単位体積当たり消費されるエネルギー W は電界 E と電流密度の同位相成分との積として与えられる。すなわち

$$W = \vec{E} \cdot \vec{J} = E \cdot \omega \epsilon'' E = \omega E^2 \epsilon'' \tan \delta \quad (\text{W}) \quad (5.67)$$

である。これが誘電損 (dielectric loss) である。 $\tan \delta$ は誘電損の大きさを表す目安になるもので、誘電正接 (dielectric loss tangent または dielectric dissipation factor) と名づけられ、 δ は誘電損角 (dielectric loss angle) と呼ばれる。誘電損は誘電率、誘電正接、周波数に比例し、かつ電圧の 2 乗に比例することに注意する。

5.6 強誘電体

これまでに述べた誘電体は、すべて分極は印加電界の直線的な関数であった。しかし、外部電界がなくても、自発的に分極が起こる固体があり、強誘電体とよばれる。強誘電体は、一定方向に自発分極したドメインの集合体で、十分長い時間、外部電界のない状態におかれていると、巨視的な分極はゼロであるが、電界が印加されると、電界の変化に対して分極の変化は履歴を示す。キュリー温度とよばれる温度以上で、強誘電体の自発分極は消失する。

よく知られた強誘電体にチタン酸バリウム (BaTiO_3) がある。その決勝構造はバリウムイオン (Ba^{2+}) が立方体の 4 隅を占め、その立方体の体心の位置にチタンイオン (Ti^{4+}) が位置し、面心の位置に酸素イオン (O^{2-}) が位置する。チタン酸バリウムは次の 2 つの理由により、大きなイオン分極率が生じる。

1. Ti イオンが $4e$ の電荷をもっていること。
2. Ti イオンがかなり大きな距離にわたって変位しうること。

これらのことが、自発分極出現の理由となっている。チタン酸バリウムの ϵ_r はことなる 3 か所の温度で不連続に変化する。これは分極の方向と結晶軸の方向との関係から起こる。チタン酸バリウムのキュリー温度は 120°C で、それ以下の温度領域では自発分極は立方体の辺の方向であり、 5°C 以下では面对角線の方向であり、 -80°C 以下では体対角線の方向に変わる。それぞれの温度で $5\epsilon_r$ は不連続に変わる。

5.7 自発分極

自発分極の出現の可能性を考えよう。固体誘電体の局所電界電界 E_{local} は次のように式 (5.41) 与えられた。

$$E_{local} = E + (\gamma/\epsilon_0)P \quad (5.68)$$

チタン酸バリウムの立方体のような単位が 1m^3 中に N 個あるとし、その単位の分極率が α であるとする。この物質の分極は、

$$P = N\alpha E_{local} = N\alpha[E + (\gamma/\epsilon_0)P] \quad (5.69)$$

とあらわせ、これを P について解けば

$$P = \frac{N\alpha E}{1 - (N\alpha\gamma/\epsilon_0)} \quad (5.70)$$

この式をみると、外部電界が存在しない場合 ($E = 0$) に、 P に有限な解が存在すれば、自発分極の可能性があるといえる。このような解が存在するとしたら、それは eq5.70 の分母がゼロに等しい場合である。すなわち $N\alpha\gamma/\epsilon_0 = 1$ であれば、自発分極は可能である。このことは物理的に原子間の相互作用が十分大であり (γ が大)、 $N\alpha$ が十分大きければ、自発分極の起こりうることを示している。

5.8 圧電効果 (piezoelectricity)

多くの物質では、誘電分極は機械的歪みを生じ、これを電歪 (electrostriction) とよんでいる。しかし逆に機械的歪みは分極を生じるとは限らない。機械的歪みは分極を生じることを圧電性であるという。

演習問題

1. ヘリウム の誘電率の実測値は $\epsilon_r = 1.0000684$ であり、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 気圧 で $N = 2.7 \times 10^{25}/\text{m}^3$ である。電子雲の半径 R を計算せよ。また電界を 10^5 V/m としたときの相対的変位 x を概算し、 R と比較せよ。
2. 固体アルゴンの密度は $N = 2.65 \times 10^{28}/\text{m}^3$ である。比誘電率を求めよ。
3. 誘電分極が大きく変化する周波数で誘電損が大きくなる。その理由を述べよ。
4. 電子レンジにはマイクロ波が使われている。マイクロ波で食品が加熱できる理由を述べよ。
5. 図に示す物質は圧電性であるという。理由を説明せよ。

Chapter 6

磁性体の基本的性質

静止した磁石によって引き起こされる物理現象、すなわち磁気現象は、静電気現象と非常に似たところが多いにもかかわらず、両者には根本的な違いがある。電荷が単独で存在するのに対して、磁荷は双極子の形でしか存在し得ない。

6.1 磁気現象

6.1.1 磁気モーメント

磁極の強さを表すために磁荷 (magnetic charge) という量を導入する。十分に細長い磁石を考え、それぞれの一方の磁荷を Q_m , Q'_m とすると、2つの磁荷の間にはたらく力 $\vec{F}$ は Coulomb の法則とよばれる経験則によって次のようにあたえられる。

$$\vec{F} = \frac{Q_m Q'_m}{4\pi\mu_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r}, \quad \mu_0 = 1.26 \times 10^{-6} \text{Wb}^2/(\text{N} \cdot \text{m}^2) \quad (6.1)$$

いま磁荷 Q_m がそのまわりにつくる力の場合、すなわち磁界 (magnetic field) $\vec{H}$ が磁荷 Q'_m に力をおよぼすと考え、はたらく力 $\vec{F}$ は

$$\vec{F} = Q'_m \vec{H} \quad (6.2)$$

で与えられる。Coulomb の法則 式 (6.1) により磁荷、 Q_m から距離 r 離れた地点での磁界 $\vec{H}$ は次式で与えられる。

$$\vec{H} = \frac{Q_m}{4\pi\mu_0 r^2} \frac{\vec{r}}{r} \quad (6.3)$$

磁荷の単位はウェーバー (Wb) であるから、磁界 $\vec{H}$ の単位は N/Wb であり、 A/m でもある。両端の磁極の磁荷がそれぞれ Q_m と $-Q_m$ であるような長さ l の棒磁石を、一様な磁界 $\vec{H}$ の中においたとする。磁荷 $-Q_m$ にはたらく力は $-Q_m \vec{H}$ であり、磁荷 Q_m にはたらく力は $Q_m \vec{H}$ であるから、棒磁石全体にはたらく力のモーメントの大きさは

$$(Q_m H)(l \sin \theta) \quad (6.4)$$

である。ここで θ は磁界 $\vec{H}$ と棒磁石のなす角である。いま、 S 極から N 極の方向を向き、大きさが

$$|\vec{p}_m| = Q_m l \quad (6.5)$$

であるようなベクトル $\vec{p}_m$ を考えると、上記の力のモーメント $\vec{N}$ は

$$\vec{N} = \vec{p}_m \times \vec{H} \quad (6.6)$$

と書くことができる。このベクトル $\vec{p}_m$ を棒磁石の磁気モーメント (magnetic moment) という。磁気モーメント $\vec{p}_m$ を一定に保ちながら l を限りなく小さくしたとき、そのような無限小の棒磁石磁気双極子 (magnetic dipole) といい、そのときの $\vec{p}_m$ を磁気双極子モーメント (magnetic dipole moment) という。また外部磁界 $\vec{H}$ の下で、磁気モーメント $\vec{p}_m$ によるエネルギー W_m は

$$W_m = -(\vec{p}_m \cdot \vec{H}) \quad (6.7)$$

で与えられる。

6.1.2 磁化と磁束密度

物質が外部磁界のもとで磁気モーメントをもつようになることを磁化するといい、磁化する能力のある物質を磁性体という。磁性体の磁化の強さを表す量として、単位体積当たりの磁気モーメントの大きさを用い、その方向を磁気モーメントの方向にとる。この量を $\vec{P}$ と書き磁気分極 (magnetic polarization) とよぶ。すなわち

$$\vec{P}_m = N\vec{p}_m \quad (6.8)$$

N は単位体積に含まれる磁気双極子の数である。磁性体に外部磁界 $\vec{H}$ がかけられ、磁性体内に磁気分極 $\vec{P}_m$ が生じるとき、

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H} + \vec{P}_m \quad (6.9)$$

なる量を定義する。これは磁束密度とよばれる。 $\vec{B}$ と $\vec{P}_m$ の単位は T である。

式 (6.9) の磁気分極 $\vec{P}_m$ が磁性体内の磁界に比例するとすれば

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0(1 + \chi_m)\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} = \mu\vec{H} \quad (6.10)$$

となる。ただし、

$$\vec{P}_m = \mu_0\vec{M} = \mu_0\chi_m\vec{H} \quad (6.11)$$

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (6.12)$$

$$\mu = \mu_0\mu_r \quad (6.13)$$

である。 $\vec{M}$ は磁化ベクトル (magnetization vector) または磁化 (magnetization) とよび、単位は $\vec{H}$ と同じく A/m である。 χ_m は磁化率 (magnetic susceptibility), μ_r は比透磁率 (relative permeability) とよばれ、いずれも無次元量である。 μ は磁性体の透磁率 (permeability) で単位は μ_0 と同じである。

磁化率 χ_m が正の磁性体は常磁性体、負のものは反磁性体とよばれる。また強磁性体とよばれる磁性体の磁化率は非常に大きく、 $\mu_r \approx \bar{\chi}_m$ である。磁性体の比磁化率を表に示す。

	物質	$\bar{\chi}_m$
常磁性体	白金	2.9×10^{-4}
	アルミニウム	2.1×10^{-5}
	酸素	1.79×10^{-6}
反磁性体	銅	-9.4×10^{-6}
	水晶	-1.5×10^{-5}
	銀	-2.6×10^{-5}
強磁性体 (高透磁率材料)	純鉄	200-300($H \sim 0$)
	スーパーマロイ	100000($H \sim 0$)
	ミューメタル	20000($H \sim 0$)

磁性体の磁化の根本的な原因は、電子や陽子のスピン角運動量や軌道運動量による磁気モーメントである。すなわち荷電粒子の回転運動によって生じる磁界、言い換えれば電流による磁界である。磁性体の原子分子構造は複雑多様であるから、磁化の起こりかたも多様である。

6.2 電子、原子核の磁気モーメント

6.2.1 電子の軌道磁気モーメント

電子は原子核のまわりを半径 a で回転しているとして、電子の軌道磁気モーメントを求めてみる。1 秒間の回転数を f 、角速度を ω とすると、軌道運動による電流 I は

$$I = -ef = -\frac{e\omega}{2\pi} \quad (6.14)$$

である。このループ電流 I のつくる磁気モーメントを p_l と書くと

$$\vec{p}_l = \mu_0 I S \vec{n} = -\mu_0 \times \frac{e\omega}{2\pi} \times \pi a^2 \vec{n} = -\frac{1}{2} \mu_0 e \omega a^2 \vec{n} = -\frac{1}{2} \mu_0 e a^2 \vec{\omega} \quad (6.15)$$

と表せる。ここで $\vec{n}$ は回転軸方向の単位ベクトルである。一方、電子の質量を m とすると電子の軌道角運動量 $\vec{p}$ は

$$\vec{p} = m a v \vec{n} = m a^2 \vec{\omega} \quad (6.16)$$

であるから磁気モーメント p_l は

$$\vec{p}_l = -\frac{\mu_0 e}{2m} \vec{p} \quad (6.17)$$

となる。

量子力学によれば、軌道角運動量は $\vec{p} \rightarrow \hbar \vec{L}$ ($\vec{L}$: 整数) のように $\hbar (= h/2\pi)$ を単位として量子化される。したがって量子力学的な磁気モーメントを $\vec{p}_L$ であらわすと、

$$\vec{p}_L = -\frac{\mu_0 e}{2m} (\hbar \vec{L}) = -\mu_0 \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) \vec{L} = -\mu_0 \mu_B \vec{L} \quad (6.18)$$

ここで

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.3 \times 10^{-24} (\text{J/T}) \quad (6.19)$$

は **Bohr 磁子** (magneton) とよばれている。

6.2.2 電子のスピン磁気モーメント

式 (6.17) は $\vec{p}$ をスピン角運動量 $\hbar \vec{s}$ に置き換えれば、スピン磁気モーメント $\vec{p}_s$ を表す。すなわち

$$\vec{p}_s = -g\mu_0 \left(\frac{e\hbar}{2m} \right) \vec{s} = -g\mu_0 \mu_B \vec{s} \quad (6.20)$$

ここで、 g は g 因子とよばれ $g = 2.0023$ である。電子の軌道磁気モーメントでは $g = 1$ と考えればよい。 $\vec{s}$ はスピン角運動量 $\hbar \vec{s}$ を $\hbar$ で割ったもので、その大きさは $\frac{1}{2}$ である。

6.2.3 原子核の磁気モーメント

原子を構成するもう一つの要素である原子核は、電子と同じようにスピンをもっている。ただし原子の種類によってスピンの大きさは異なり、ものによっては大きさが 0 のものもある。原子核の磁気モーメントは、

式(6.19)の Bohr 磁子で、電子の質量を陽子の質量で置きかえた核 (Bohr) 磁子 (nuclear Bohr magneton) μ_N で測られる。原子核のスピンを $\hbar \vec{I}$ として、磁気モーメント $\vec{\mu}_N$ は

$$\vec{\mu}_N = g_N \mu_N \vec{I} \quad (6.21)$$

で与えられる。 g_N は 1 程度の定数である。 μ_N は μ_B の約二千分の一であるから、静磁界に対する物質の磁化には核の磁気モーメントはほとんど寄与しない。しかし電磁波に対する反応では、核の磁気モーメントが主役を演ずる場合がある。

6.3 磁性の種類

磁性体を磁気モーメントなどの特徴で分類すると

1. 強磁性 (フェロ磁性, フェリ磁性)
2. 常磁性
3. 反強磁性
4. 反磁性

のように分けられる。このうち、実際に機能性磁性材料として実用されているのは、強磁性機能のみである。

6.4 強磁性材料

6.4.1 強磁性の起源

電子の自転 (スピン) による磁気モーメントはボーア磁子 (Bohr magneton), 式(6.19)で表される大きさを持つ。強磁性体の磁性はこの電子スピンモーメントに由来する。鉄原子を例にとると、その電子配置は

Fe(Z=26)	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
スピン	↑	↑	↑↑↑	↑	↑↑↑	↑↑↑↑↑	↑
配置	↓	↓	↓↓↓	↓	↓↓↓	↓	↓

のようである。1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s 軌道の電子スピンモーメントは相殺されているが、3d 軌道の電子スピンモーメントは $4\mu_B$ である。完全に満たされていない 3d 軌道を持つ Fe, Co, Ni と未充足の 5d 軌道を持つ Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm は強磁性元素である。これらの元素では、d 軌道の電子スピンの相殺されずに同じ方向にそろい、大きな電子スピンモーメントをもつために強磁性を示す。

電子スピンのそろい理由を考えよう。いま電子の間に相互作用のない、多数の電子からなる系 (多電子系) を考える。最も安定した状態 (基底状態) ではパウリ (Pauli) の排他律のために、各々の準位にはスピン ↑ と ↓ の電子が一つずつ入るので、全体の合成スピンはゼロになる。このような系に外部から磁界を加えると磁界方向を向くスピンの磁気モーメントをもつ電子数の方が、反対方向のモーメントをもつ電子数より多くなる。すなわち常磁性を示し、その体積帯磁率は 10^{-6} 程度の小さい値をもつ。

スピンのそろい方向にそろって、強磁性を示すためには、電子の間に相互作用がなければならない。固体中の電子の主な相互作用はクーロン相互作用で、電子同士はクーロン力で反発しあい、たがいに避けあって運動する。その効果は電子相関 (electron correlation) とよばれる。クーロン相互作用から強磁性が生じるのだ

ろうか? 電子 2 つの系 (2 電子系) について考えよう.

2 電子の位置の座標を $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ で表す. 2 電子のスピンに依存しないクーロン相互作用のポテンシャルは

$$V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\frac{e^2}{r_{12}^2} \quad (6.22)$$

である. ここで, $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ で, 2 電子間の距離である. この相互作用は電子の位置を交換しても不変であるから $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = V(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ と表せる. ポテンシャルはスピンに依存しないので, 定常状態 (時間に依存しない状態) の波動関数の座標部分 $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ はシュレーディンガーの方程式

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}(\Delta_1 + \Delta_2) + V(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right\} \varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \quad (6.23)$$

から決まる. ポテンシャル $V(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は $\vec{r}_1$ と $\vec{r}_2$ を入れ替えても変わらないので, この方程式はあきらかに $\vec{r}_1$ と $\vec{r}_2$ を入れ換えても変わらない.

方程式 (6.23) は $\vec{r}_1$ と $\vec{r}_2$ の入れ替えについて不変であるから, 波動関数はこの入れ替えについて対称 $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \varphi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ であるか, 反対称 $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = -\varphi(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$ かのいずれかである.

位置座標 $\vec{r}$ とスピンの向き σ をまとめて表した 4 次元座標ベクトル $\vec{q}$ を用いて 2 電子の波動関数を $\varphi(\vec{q}_1, \vec{q}_2)$ と表すことにする. 実験によると, 電子, 陽子, 中性子などのような半整数のスピン ($s = \frac{1}{2}\hbar, \frac{3}{2}\hbar, \frac{5}{2}\hbar, \dots$) をもつ粒子の系は粒子の交換, すなわち $\vec{q}_1$ と $\vec{q}_2$ の入れ替えに対して反対称な波動関数で記述される. 一方フォトンや α 粒子のような整数のスピン ($s = 0, \hbar, 2\hbar, \dots$) からなる系は対称な波動関数で記述される. したがって 2 電子系の波動関数が位置座標 $\vec{r}_1, \vec{r}_2$ に対して対称であるとする, 粒子の交換でスピンの反転することになり, 位置座標に対して反対称であれば粒子の交換に対してスピンは不変でなければならない. すなわち

$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は対称 $\Rightarrow$ スピンはそろわない.

$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ は反対称 $\Rightarrow$ スピンはそろう (強磁性).

とまとめられる.

2 つの電子間にはクーロン斥力が働く. 位置座標に対して反対称な波動関数では必然的に

$$\varphi(\vec{r}, \vec{r}) = 0 \quad (6.24)$$

が成り立つ, すなわち 2 つの電子は同じ場所に来ることはない. したがってこの場合はクーロン斥力の影響は弱く, あまりエネルギーは上がらないだろう. しかし位置座標に対して対称な波動関数では斥力によってエネルギーは上がるはずである. このようにして 2 電子系の最もエネルギーの低い状態 (基底状態) においては波動関数 $\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ はよりエネルギーの低い反対称だろうと考えられるので, スピンはそろうことになり, 強磁性を示すという結論に到達する.

実は別の理由から, 上で述べた 2 電子系では強磁性を正しく説明することはできない. しかしこのような考察に基づいて, 多電子の系では, 電子の量子学的な運動と, スピンに依存しない (クーロン) 相互作用だけから強磁性が生じ得ることを説明することができる.

6.4.2 強磁性体の特徴

強磁性体は磁化率が常磁性体に比べて極めて大きいというだけでなく, 外部磁界がなくても磁化されるという特徴がある. これを自発磁化 (spontaneous magnetization) という. 強磁性体中には磁気モーメントの揃った領域が存在し, これを磁区 (magnetic domain) という. 磁区内ではある方向に強く磁化された自発磁化をもっているが, 磁性体全体としてはその外側に磁界が生じないように磁区が配列している. 外部か

ら磁界を加えると磁界に近い方向に磁化された磁区の領域が体積的に増加し、さらに磁界を増やすとその磁区の体積的増加は止まり、残りの磁区内の磁化が磁界の方向に回転し、ついには磁性体全体が磁界と同じ方向に磁化される。それ以上は磁界を増やしても磁性体の磁化は増加しない、すなわち飽和する。このときの磁化を飽和磁化 $\vec{M}_s$ という。飽和磁化の状態から外部磁界を減少させた場合、磁界に対する磁化の値は異なり、磁界をゼロにしても磁化はゼロに戻らない。このときの磁化を残留磁化 $\vec{M}_r$ という。磁界と磁化の関係を磁界と磁束密度の関係で表した $\vec{B} - \vec{H}$ 曲線は非可逆的なヒステリシスを示す。完全消磁 ($B = 0, M = 0$) された状態から、弱い磁界がかけられた場合は強磁性体も常磁性体と同じく、 B や M は H に比例し、可逆的にふるまう。 $\vec{B} - \vec{H}$ 曲線で、残留磁化に対応する磁束密度を残留磁束密度 B_r という。また磁束密度がゼロになる磁界 H_c を保磁力という。実用上、 $\vec{B} - \vec{H}$ 曲線で、磁気中性点 (O -点)、初期磁化曲線、可逆領域、最大磁束密度 (B_s)、最大残留磁束密度 (B_m)、残留磁気密度 (B_r)、抗磁力 (H_c) を定義する。また実用上残留磁束密度と磁界の関係を表す $\vec{B}_r - \vec{H}$ 曲線が有用である。

強磁性材料を機能によって分類すると、次のようになる。

1. 高透磁率材料

磁界の中に置いたとき、磁化しやすい材料で、トランス (変圧器) や電動機の鉄心材料、磁気ヘッドなどに使われている。この種の材料は機械的に軟らかいので、軟磁性材料とも呼ばれている。

2. 永久磁石材料

外部から磁界を与えなくても、大きな磁束密度をもっている材料で、高い保磁力を有する。最近では希土類 (Sm, Nd など) を合金元素とする超高保磁力材料が実用化されている。機械的に硬い材料なので、硬磁性材料ともいう。

3. 磁気記録、記憶材料

情報の記録、記憶を扱うために、磁気テープ、磁気ディスク、磁気ドラムなどが用いられているが、最近ではプリペイドカードへの応用拡大はもとより、磁気記録が高密度化へと進んでいる。

演習問題

1. 磁性は純粋な量子力学的効果であるといわれるが、その理由を述べよ。

Chapter 7

超伝導

7.1 超伝導現象

通常の金属の電気抵抗は絶対零度でもキャリアは格子のゼロ点振動や格子欠陥によって散乱され、完全にゼロになることはない。ところがこのような電気抵抗がある温度以下で急激にゼロに変化する現象が Kamerlingh Onnes によって 1911 年に発見され、この状態は超伝導状態 (superconducting state) とよばれた。通常の抵抗を示す状態、すなわち常伝導状態 (normal state) は転移温度 (transition temperature) あるいは臨界温度 (critical temperature) とよばれる温度以下で超伝導状態になる。超伝導の状態は、常伝導状態においてキャリアの散乱がない理想的な場合に考えられる抵抗ゼロの状態とは本質的に異なる。

(ライデン大学の Kamerlingh Onnes は 1908 年にはじめてヘリウムの液化に成功し、1K 以下の低温を得た。超伝導は、純粋な水銀の電気抵抗を測定中に、ヘリウムの液化温度 (4.2K) 付近で電気抵抗が完全に消失することを発見した。)

7.1.1 抵抗のない回路

環状の閉回路を考える。この環状導体に一様な磁束密度 B_a が印加されているとする。環によって囲まれた面積を A とすれば、環を貫く磁束は $\Phi = AB_a$ である。印加磁界を新しい値に変化させると、Lenz の法則によって、磁束の変化を打ち消すような磁束を環の内部に発生させる方向に流れる電流を誘起するような起電力が回路に発生する。磁界の変化によって発生する起電力は $-d\Phi/dt = -AdB_a/dt$ であるから、誘導電流 i は次式であたえられる。

$$-A \frac{dB_a}{dt} = Ri + L \frac{di}{dt} \quad (7.1)$$

ここで R と L は回路の全抵抗と全インダクタンスである。通常の抵抗回路では誘導電流はすぐ減衰し、環を貫く磁界は新しい値に収まる。しかし、超伝導状態のように、環状導体がゼロ抵抗、すなわち $R = 0$ の場合は

$$-A \frac{dB_a}{dt} = L \frac{di}{dt} \quad (7.2)$$

であるから

$$Li + AB_a = \text{constant} \quad (7.3)$$

となる。 $Li + AB_a$ は回路を貫く全磁束であるから、ゼロ抵抗回路を貫く全磁束は変化できないことになる。このように、超伝導状態の閉回路に印加されている磁界強度を変化させても、厳密に磁束の変過分を補償するような磁束を発生させる電流が誘起される。たとえ外部磁界をゼロにしても、閉回路の内部磁束は誘起される周回電流によって、はじめの値に維持される。

7.1.2 完全導体の磁氣的性質

転移温度以下の超伝導体は全く抵抗をもたないようになる。このようなゼロ抵抗導体の磁氣的性質を考察する。

転移温度以下に冷やすと、試料は完全導体のになると仮定する。金属内部の仮想的閉回路の抵抗はゼロであるから、この回路で囲まれた磁束の大きさは変化することはできない。これは金属内部にとった任意の仮想回路で成り立つから、金属内部のあらゆる点における磁束密度は時間について変化することはないということになる、すなわち

$$\dot{\vec{B}} = 0 \quad (7.4)$$

したがって金属内の磁界分布は、抵抗が消失した直前の状態に維持されなければならない。

試料が磁界の無い状態で抵抗を消失し、その後で磁界が印加された場合を考える。金属内の磁束密度は変化することはできないから、磁界の印加後もゼロである。実際に印加磁界はゼロ抵抗電流を誘起するが、その電流は印加磁界の磁束密度と厳密に等しくて向きが逆の磁束密度を金属内のあらゆる位置に生成するように、試料表面上の周りを流れる。このような電流は遮蔽電流 (screening current) とよばれている。

表面電流 i は印加磁束密度 B_a を完全に打ち消す磁束密度 B_t を生成する。試料からの磁束と印加磁界からの磁束を重ね合わせた合成磁束、すなわち正味の磁束分布は印加磁界の磁束が試料への侵入を妨げられたようなパターンになる。磁界が印加されたとき全く正味の磁束が存在しない状態にある試料は完全反磁性 (perfect diamagnetism) を示すといわれる。外部磁界をゼロにすると、試料はもとの磁化していない状態にもどる。

次に磁界が転移温度以上にある試料に印加された場合を考える。強磁性体 (Fe, Co, Ni etc.) 以外のほとんどの金属の比透磁率は極めて 1 に近いから内部の磁束密度は実質的に印加磁界の磁束密度と同じである。この状態で電気抵抗がゼロになるまで試料を冷やす。抵抗の消失は全く磁化に影響がないので磁束分布は変わらない。次に印加磁界をゼロにする。完全導体金属内部の磁束密度は変化できないので、内部磁束が維持される持続されるように電流が試料に誘起される。

このように完全導体の磁氣的性質は、最終的な外部条件 (温度と印加磁界) によって一意に決まるのではなく、そこに至る経過状況に依存することがわかる。

7.1.3 超伝導体の磁氣的性質

実験によると (Meissner and Ochsenfeld 1933) 磁界のなかにおかれた試料を転移温度以下に冷やすと、やはり内部の全ての磁束が打ち消され、完全反磁性を示す。超伝導体は単なるゼロ抵抗の金属である完全導体にはない、「超伝導状態の金属は、その内部に磁束密度の存在を絶対許さない」という性質をもつ。すなわち超伝導金属の内部では

$$\vec{B} = 0 \quad (7.5)$$

である。単純ゼロ抵抗金属の内部には環境によって磁束密度が存在する場合もあるし、そうでない場合もある。磁界中の超伝導体は、転移温度以下で、内部の磁束密度を打ち消すように持続電流が表面に生じ、周りを流れる。この効果はマイスナー効果 (Meissner effect) とよばれる。

完全導体の磁化の状態は印加磁界と温度の終状態に至る順序に依存するが、超伝導体の磁化は印加磁界と温度の実際の値に依存するが、そこに至る過程にはよらない。

超伝導体が通常の金属と同じ比透磁率をもつ、すなわち $\mu_r = 1$ であるとする、試料の任意の点で、マクスウェルの方程式から

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \quad (7.6)$$

である。ここで $\vec{J}$ は電流密度である。超伝導状態では試料の内部で $\vec{B}$ はゼロであるから、 $\nabla \times \vec{B}$ もまた内部でゼロである。したがって、マクスウェルの方程式から電流密度 $\vec{J}$ も超伝導体内部でゼロでなければな

らない。もちろん $\vec{B}$ が超伝導体の外部でゼロでなければならない理由ないので、電流があるとすれば、それは金属を貫いて流れるのではなく、表面上を流れることになる。このことは外部電源から超伝導体に流れる電流についても、反磁性遮蔽電流についても成り立つ。

7.1.4 超伝導体の光学的性質

超伝導体は直流に対してはゼロ抵抗を示すが、可視光の反射や吸収は常伝導状態と同じ特性を示す。すなわち光の周波数では超伝導状態は常伝導状態と同じ抵抗率をもつ。

超伝導金属の抵抗が現れはじめる周波数 ν_0 はマイクロ波あるいは長波長の赤外線に対応し、 10^{11} Hz 程度で、 10^{-4} eV オーダーのエネルギーに相当する。($1 \text{ eV} = 2.4 \times 10^{14} \text{ Hz}$)。この事実は超伝導状態と常伝導状態には 10^{-4} eV 程度のエネルギーギャップの存在を示唆している。

7.2 超伝導体のミクロな性質

7.2.1 電子対の形成

電子はスピン $\pm 1/2$ をもち、パウリの排他律にしたがい一つのエネルギー状態を spin up と spin down の電子がそれぞれ 1 個以上で占めることができない。このような電子の集合はフェルミ統計にしたがい、次のようにエネルギー分布はフェルミ-ディラック分布で与えられる。

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1} \quad (7.7)$$

ここで、 μ は化学ポテンシャルで、絶対零度では $E = E_f = \mu$ で $f(E)$ はゼロから 1 に不連続的に変化する。通常伝導状態の電子はフェルミ-ディラック分布にしたがう。電子は散乱などの相互作用によってこの分布則にしたがって、適当なエネルギーレベルへ移る。

超伝導状態にある電子は、spin up で運動量 $\vec{p}$ 、すなわち $\vec{p} \uparrow$ の電子と spin down で運動量 $-\vec{p}$ 、すなわち $-\vec{p} \downarrow$ の電子が格子振動(フォノン)を介して Cooper 対とよばれる対を形成している。Cooper 対(pair)は電子系の最もエネルギーの低い状態(基底状態)である。このような対はスピンをもたないので、一つのエネルギー状態を占めることのできる対の数に制限はい。これらの対の集合はボース統計にしたがい、エネルギー分布は次のボース-アインシュタイン分布で与えられる。

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} - 1} \quad (7.8)$$

超伝導状態では電子は Cooper 対を形成しこの分布則にしたがって系の基底状態に凝集する。

7.2.2 エネルギーギャップ

超伝導状態にある電子は Cooper 対を形成しているが、常伝導状態の電子が対形成によって得をしたエネルギーは有限で、これが超伝導状態と常伝導状態のエネルギーギャップである。このギャップ以上のエネルギーが与えられる相互作用がなければ、電子は対を形成し基底状態の超伝導状態にある。いいかえると超伝導状態から常伝導状態に転移できるエネルギーの授受がない限り、電子対は散乱などのような他との相互作用を受けることはない。

このように、超伝導状態のキャリアは Cooper 対であり、その電荷は $2e$ である。対形成により常伝導状態の電子 1 個のエネルギーが δ 減少したとすると、超伝導状態と常伝導状態のエネルギーギャップは 2δ である。このギャップの値は 10^{-4} eV のオーダーであり、温度で表すと 1K のオーダーになる。

7.3 超伝導のトンネル効果

二つの超伝導体で薄い絶縁膜をはさんだ接合はジョセフソン接合 (Josephson Junction) とよばれている。超伝導状態にある電子対はこの接合の印加電圧がゼロでも、絶縁膜をトンネル現象で通過することができる。すなわち印加電圧がゼロでもジョセフソン接合に電子対によるトンネル電流がながれる。このような現象をジョセフソン効果という。ジョセフソン接合の電流-電圧 ($I-V$) 特性はヒステリシスを示し、スイッチングデバイスとして利用することができる。ジョセフソン効果を使った電子デバイスはジョセフソン素子と総称されている。

7.4 高温超伝導体

IBM チューリッヒ研究所の J.G. Bednorz と K.A. Muller によって 1986 年に、 $T_c = 30\text{K}$ の La-Ba-Cu-O 系の酸化物超伝導体が発見された。従来の金属超伝導体の最高の臨界温度は Nb_3Ge の $T_c = 23.2\text{K}$ であり、それより高い T_c をもつ新しい酸化物超伝導体は高温超伝導体とよばれる。1987 年には液体窒素温度 (77K) を越える T_c の酸化物超伝導体が現れ、現在では $T_c = 120\text{K}$ 以上の高温超伝導体も存在する。冷却に値段の安い液体窒素で超伝導を示す高温超伝導体には、大きな応用への期待がかけられている。また、天然液化ガス温度 (120K) で安定に動作する臨界温度の高温超伝導体の開発が強く求められている。

演習問題

1. 完全導体と超伝導体の違いを説明せよ。