

固体電子工学

第7回 自由電子モデル

金属固体

金属結合

原子の最外殻電子 → 固体中に広がった方がエネルギー的に得

$$E = \frac{p^2}{2m}$$

不確定性関係 $p \sim \frac{h}{x}$

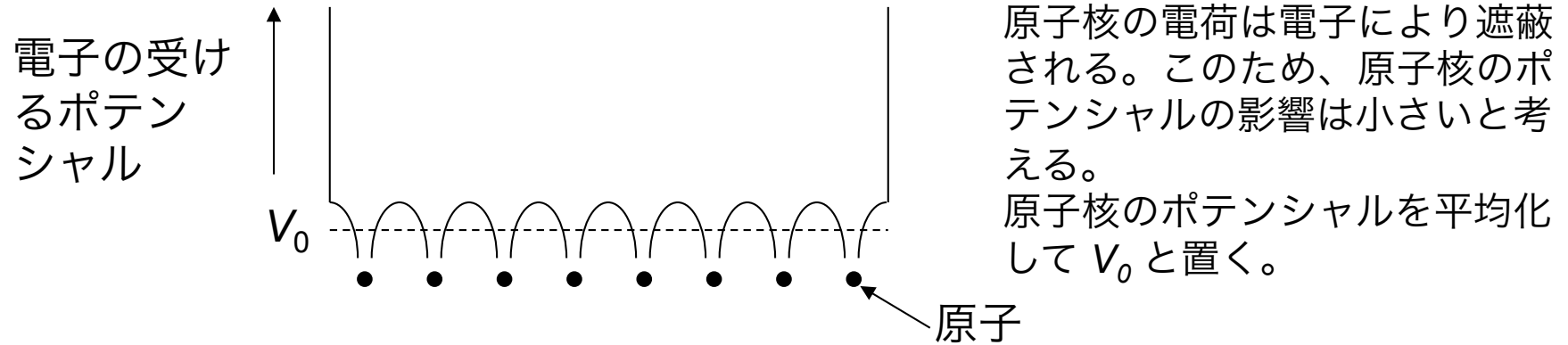
↑
電子の存在領域

自由電子モデル

結晶の細かい構造を無視、結晶を平均化した媒体として取り扱う
金属固体の電子的性質を理解する第一歩

自由電子近似

電子は立方体 $L_x \times L_y \times L_z$ の中に存在



電子の受けるポテンシャル

$$V(x, y, z) = \begin{cases} V_0 & \left(-\frac{L_x}{2} < x < \frac{L_x}{2}, -\frac{L_y}{2} < y < \frac{L_y}{2}, -\frac{L_z}{2} < z < \frac{L_z}{2} \right) \\ \infty & \text{それ以外} \end{cases}$$

シュレディンガー方程式

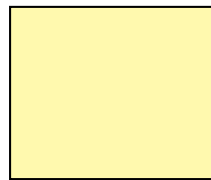
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \Psi + V_0 \Psi = E \Psi \quad \left(-\frac{L_x}{2} < x < \frac{L_x}{2}, -\frac{L_y}{2} < y < \frac{L_y}{2}, -\frac{L_z}{2} < z < \frac{L_z}{2} \right)$$

境界条件 $\Psi = 0$ at $x = \pm \frac{L_x}{2}$, $y = \pm \frac{L_y}{2}$, $z = \pm \frac{L_z}{2}$

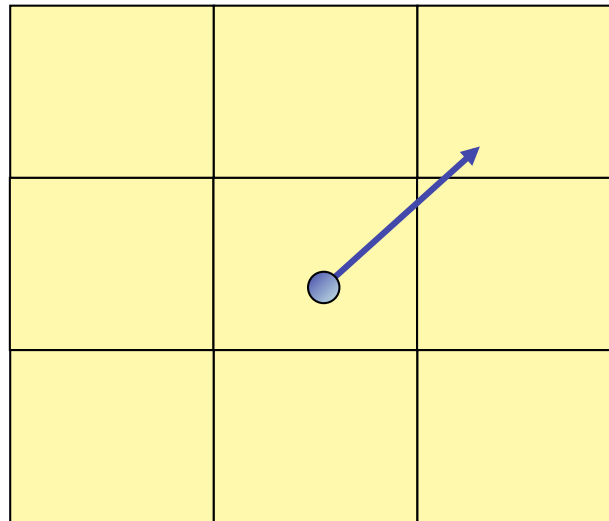
周期的境界条件

固体の中の性質 : 固体の境界の影響は小さい

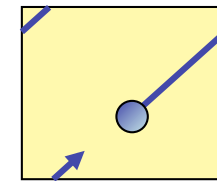
計算が最も簡単になる波動関数の境界条件 = 周期的境界条件



固体



固体を周期的に並べた無限大の空間を電子が動いているとする



もとの領域で見ると左の飛跡は上のようになる

シュレディンガー方程式 $-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi + V_0\Psi = E\Psi$

周期的境界条件

$$\Psi(x + L_x, y, z) = \Psi(x, y, z)$$

$$\Psi(x, y + L_y, z) = \Psi(x, y, z)$$

$$\Psi(x, y, z + L_z) = \Psi(x, y, z)$$

$$\Rightarrow \Psi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \begin{aligned} k_x L_x = 2\pi n_x &\Rightarrow k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x & k_y = \frac{2\pi}{L_y} n_y & k_z = \frac{2\pi}{L_z} n_z \\ k_y L_y = 2\pi n_y & & & \\ k_z L_z = 2\pi n_z & & & \end{aligned}$$

$$n_x, n_y, n_z = \dots -1, 0, 1, \dots$$

エネルギー

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0$$

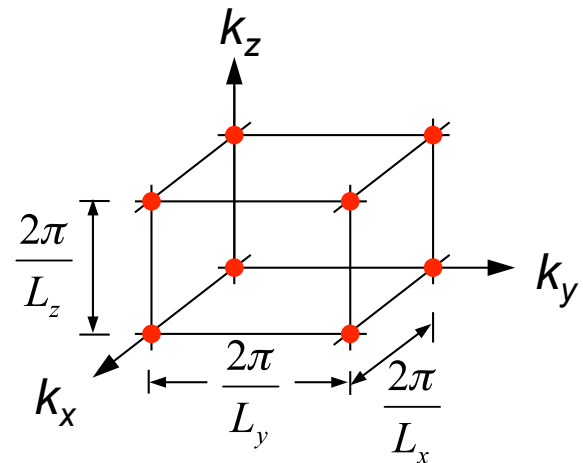
量子状態

量子数: $k_x, k_y, k_z \quad \sigma = \pm 1/2$

状態の数

k 空間において $\left(\frac{2\pi}{L_x}, \frac{2\pi}{L_y}, \frac{2\pi}{L_z}\right)$ 間隔

の格子に 2 つの状態がある



$k_x \sim k_x + \Delta k_x, k_y \sim k_y + \Delta k_y, k_z \sim k_z + \Delta k_z$ の領域に

$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$ の状態数がある ($V = L_x L_y L_z$)

状態密度

状態の数

$$2 \frac{V}{(2\pi)^3} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z$$
$$= 2 \frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \Delta k$$

エネルギー

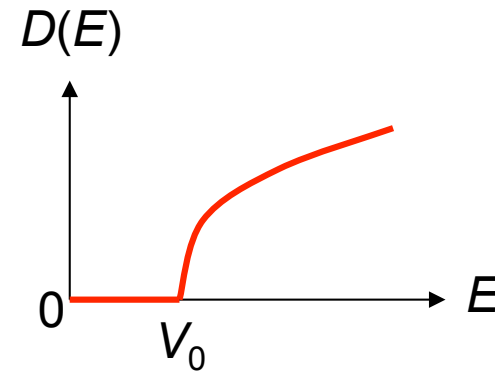
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \quad \Rightarrow \quad \Delta E = \frac{\hbar^2 k}{m} \Delta k$$

状態密度 $D(E)$

$D(E) \Delta E$ = 単位体積当り、電子のエネルギー $E \sim E + \Delta E$ の状態数

$$D(E) \Delta E$$
$$= 2 \frac{1}{(2\pi)^3} 4\pi k^2 \Delta k$$
$$= \frac{mk}{\pi^2 \hbar^2} \Delta E$$

$$D(E) = \frac{\sqrt{2} m^{3/2}}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - V_0}$$



分布関数

カノニカル分布 $P = Z^{-1} e^{-\frac{E - N\mu}{k_B T}}$

E : エネルギー
 N : 粒子数
 μ : ケミカル・ポテンシャル
 Z : 分配関数

相互作用の無い粒子が N 個存在するとき $E = N \varepsilon$

$$P_N = Z^{-1} e^{-\frac{(\varepsilon - \mu)N}{k_B T}}$$

分布関数 $f(\varepsilon)$: エネルギー ε をとる粒子数 (占有数) の期待値

フェルミ粒子 : 半整数スピン

パウリの排他律 : フェルミ粒子は同じ量子状態を1個しかとれない

$$f(\varepsilon) = \frac{0 \cdot P_0 + 1 \cdot P_1}{P_0 + P_1} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}}{1 + e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1} \quad \text{フェルミ分布関数}$$

ボーズ粒子 : 整数スピン ボーズ粒子は同じ量子状態に複数個とれる

$$f(\varepsilon) = \frac{0 \cdot P_0 + 1 \cdot P_1 + 2 \cdot P_2 + \dots}{P_0 + P_1 + P_2 + \dots} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} N}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} N}} = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1} \quad \text{ボーズ分布関数}$$

分布関数

分布関数 $f(\varepsilon)$: エネルギー ε をとる粒子数 (占有数) の期待値

フェルミ粒子 : フェルミ分布関数 $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1}$

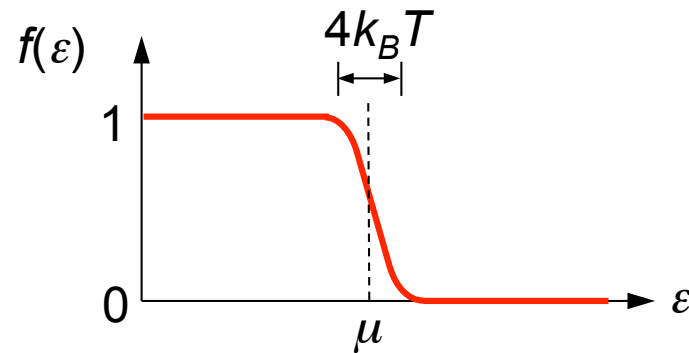
ボーズ粒子 : ボーズ分布関数 $f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} - 1}$

高エネルギー ($\varepsilon - \mu \gg k_B T$) ではどちらもボルツマン分布関数になる。

$$f(\varepsilon) \sim e^{-\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}$$

電子：フェルミ分布関数

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



μ : 化学ポテンシャル
フェルミ準位とも呼び、 E_F ε_F とも書く

μ をフェルミ・エネルギーと呼ぶこともあるが、絶対零度($T=0$)の化学ポテンシャルをフェルミ・エネルギーと呼ぶ場合もあるので避けた方が良い。

$k_B T \ll \mu$ のとき、電子は縮退していると言う

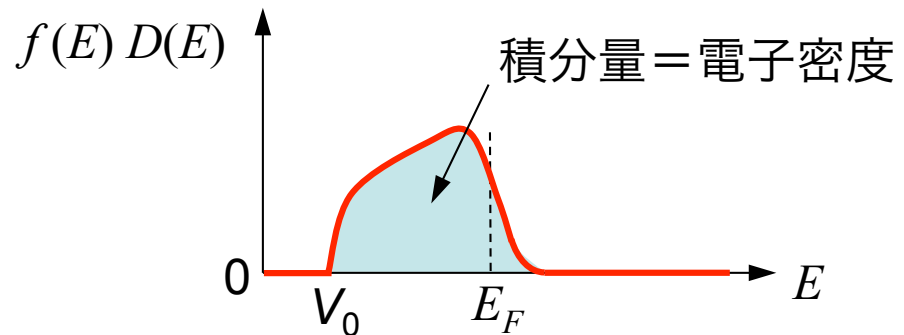
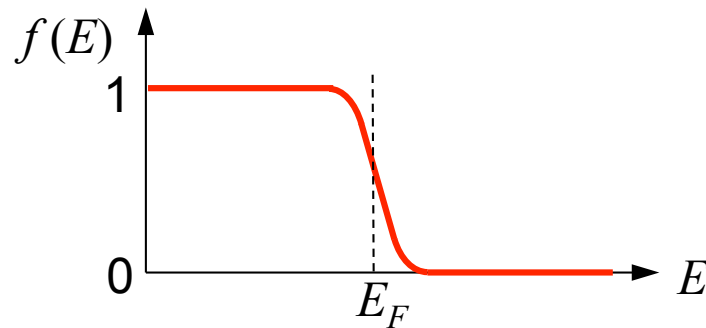
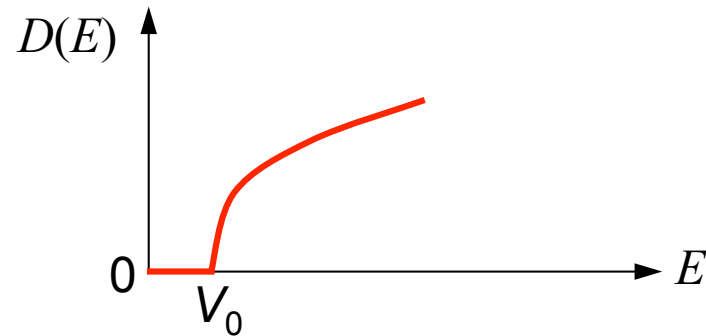
電子密度

電子密度（単位体積あたりの電子数）は状態密度とフェルミ分布関数の積

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f(E) D(E) dE$$

状態密度 $D(E) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - V_0}$

フェルミ分布関数 $f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E - E_F}{k_B T}} + 1}$



電子密度

$T = 0$ で評価

$$n = \int_{V_0}^{E_F} \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E - V_0} dE = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \frac{2}{3} (E_F - V_0)^{3/2}$$

$$E_F = V_0 + \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

例) Li $n = 4.62 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$

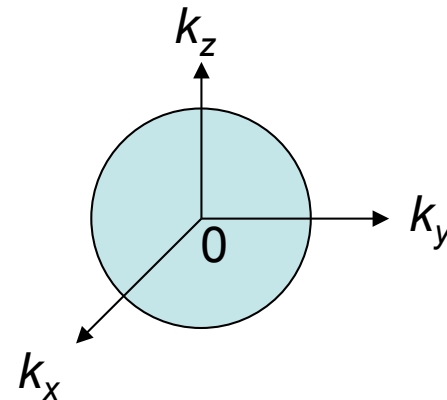
$$\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \sim 7.45 \times 10^{-19} \text{ J} \sim 4.65 \text{ eV} \sim 54000 \text{ K}$$

$E_F \gg k_B T$ (通常の金属では、室温で電子は縮退している)

フェルミ波数

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$T = 0$ で、電子は波数空間で半径 k_F の球の中の状態を占める



内部エネルギー

単位体積あたりのエネルギー

$$U = \int_{-\infty}^{\infty} E f(E) D(E) dE \cong \frac{3}{5} E_F n$$

電子 1 個あたりの平均エネルギー $\frac{3}{5} E_F$

$$U \cong \frac{3}{5} E_F n \gg \frac{3}{2} k_B T n \quad (\text{古典電子気体の内部エネルギー})$$

古典気体

等分配則 熱エネルギー (粒子の運動エネルギー)

$$= k_B T / 2 \text{ (1自由度あたり)}$$

単位体積あたりの内部エネルギー $U = 3nk_B T / 2$

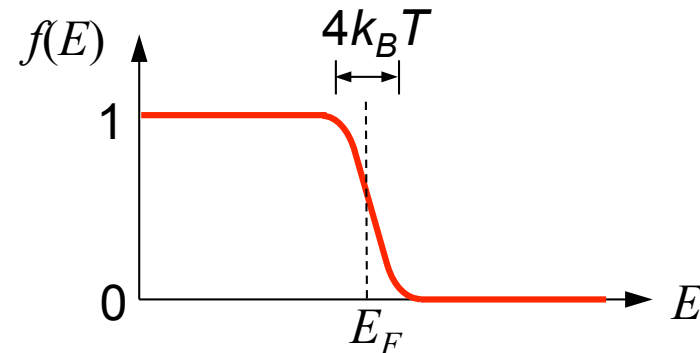
比熱

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int_{-\infty}^{\infty} E \frac{\partial f(E)}{\partial T} D(E) dE \cong \frac{\pi^2}{2} \frac{nk_B^2}{E_F} T$$

絶対温度の1次に比例

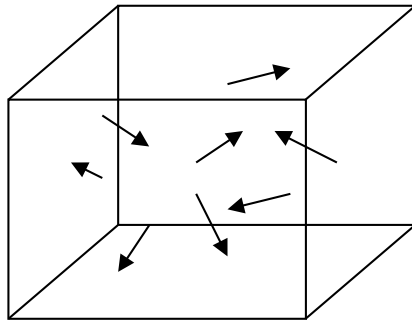
↓ 古典気体のエネルギー

$$C_V \cong \frac{\pi^2}{2} \frac{nk_B^2 T}{E_F} = \frac{3nk_B}{2} \times \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B T}{E_F}$$

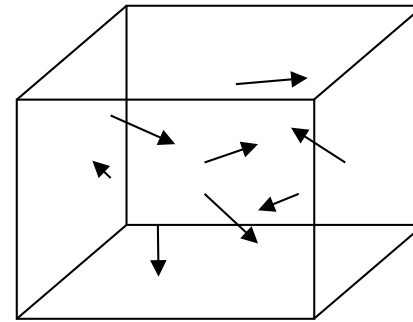


ラフな評価：
温度で変化するのはフェルミ・エネルギー E_F のまわりの $\sim 4k_B T$ の領域

電気伝導

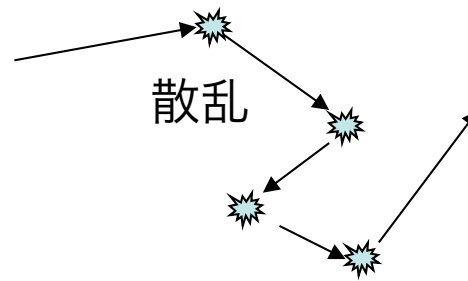


熱平衡では電子はあらゆる方向に運動



電場が加わると電子の平均速度が変化

しかし、熱平衡にかなり近い



自由走行：電場で加速

散乱：電子の走る向きが全方向に

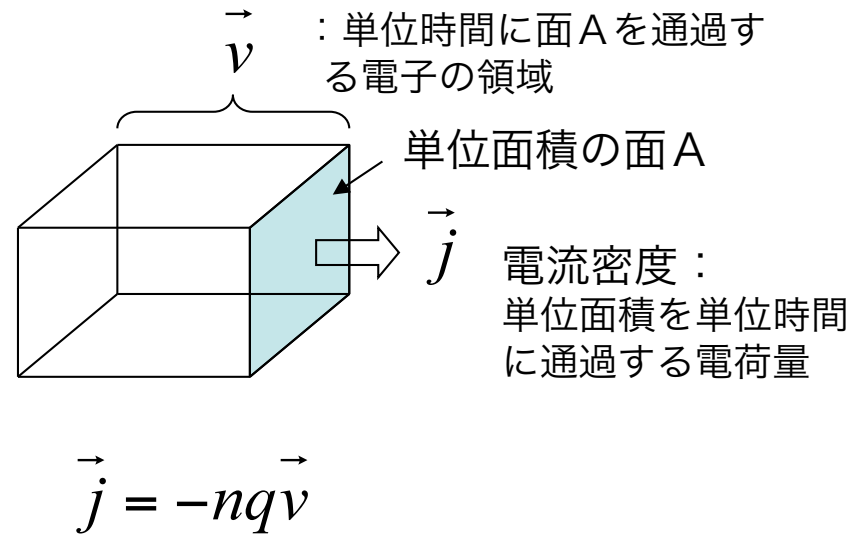
$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau} \vec{v} \right) = -q\vec{E} \quad \tau: \text{緩和時間}$$

電気伝導

定義

移動度 μ
 $\vec{v} = \mu \vec{E}$

電気伝導度 σ
 $\vec{j} = \sigma \vec{E}$



$$m \left(\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{1}{\tau} \vec{v} \right) = -q\vec{E} \quad \tau: \text{緩和時間}$$

$$\Rightarrow \text{定常状態 } \vec{v} = -\frac{q\tau}{m} \vec{E}$$

$$\Rightarrow \mu = -\frac{q\tau}{m} \quad \sigma = \frac{nq^2\tau}{m} \quad \text{ドゥルーデ(Drude)の式}$$

熱伝導

温度勾配

$$\nabla T$$

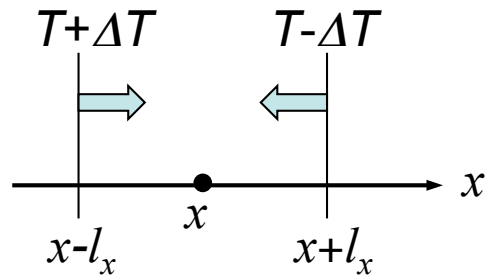
$$\vec{q} = -\kappa \nabla T$$

κ : 熱伝導率

熱流

$$\vec{q}$$

熱流：単位面積を単位時間
に通過するエネルギー



$$q_x = \frac{1}{2} n |v_x| \frac{U(T + \Delta T) - U(T - \Delta T)}{n} \cong |v_x| \frac{dU}{dT} \Delta T$$

$$\Delta T = -\frac{dT}{dx} l_x$$

$$l_x = |v_x| \tau$$

: 平均自由行程

$$\Rightarrow q_x = -v_x^2 \tau \frac{dU}{dT} \frac{dT}{dx} = -\frac{1}{3} v_F^2 C \tau \frac{dT}{dx}$$

$$\Rightarrow \kappa = \frac{1}{3} v_F^2 C \tau = \frac{\pi^2 k_B^2}{3m} n \tau T$$

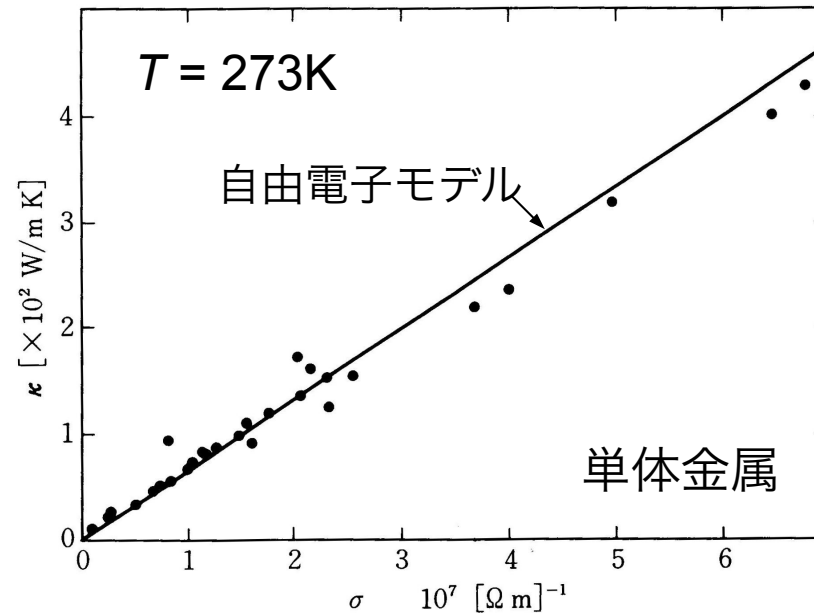
ヴィーデマン-フランツの法則

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L$$

κ : 熱伝導率
 σ : 電気伝導率
 T : 絶対温度
 L : ローレンツ数

自由電子モデル

$$\kappa = \frac{\pi^2 k_B^2}{3m} n \pi T \quad \sigma = \frac{nq^2 \tau}{m} \quad \Rightarrow \quad L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{q} \right)^2$$



溝口 正「物質化学の基礎 物
性物理学」裳華房より抜粋