

熊本大学工学部マテリアル工学科

# 固体物性学 講義ノート

担当 黒田 規敬

## 目次

§ 1.	結晶の表現	2.
	結晶構造, 結晶系とブラベー格子, 結晶の表現方法, ブリルアンゾーン, 何故逆格子が必要か	
§ 2.	結晶中の波動	13.
	結晶における波動の量子性, 音波=フォノンと格子比熱	
§ 3.	電子帯の形成	20.
	電子帯とは, 補足-原子と電子・周期律表の読み方-	
§ 4.	原子間結合の様式と物性	26.
	結合エネルギー, 結晶の力学的性質, 原子間結合様式, 磁性との関係	
§ 5.	有効質量近似, 自由電子ガスモデル	33.
	化学結合性と電子帯, 波動性と粒子性の2面性 = 相補性原理, 正孔(hole)の概念, 等エネルギー面, 状態密度, 電子密度と分布関数, フェルミ分布関数,	
§ 6.	金属電子の熱・電気的性質	42.
	熱電効果, 金属の電子比熱, 電気伝導, 熱伝導	
§ 7.	半導体の伝導性, p-n 接合	50.
	エネルギーギャップのタイプ, 構造敏感性, 伝導電子の密度, 伝導電子密度の温度依存性, p-n 接合	
§ 8.	物質の光学特性	61.
	物質と光, 振動子モデル, 誘電関数, 赤外格子振動反射-残留線反射-, 電子帯間遷移, 金属の鏡面反射, 光ダイオード(LED, LD)	
付録		74.
	エネルギーの換算率表, 基本定数	
演習問題解答例		75.
担当教員プロフィール		86.

# §1. 結晶の表現

## 結晶構造

結晶の原子配置は特定の点対称性(回転, 鏡映, 反転, 回転鏡映)と並進対称性を持っている.

結晶構造の分類……すべての結晶は構造の対称性の上で14種類の**ブラベー格子**(Bravais lattice)に分類できる.

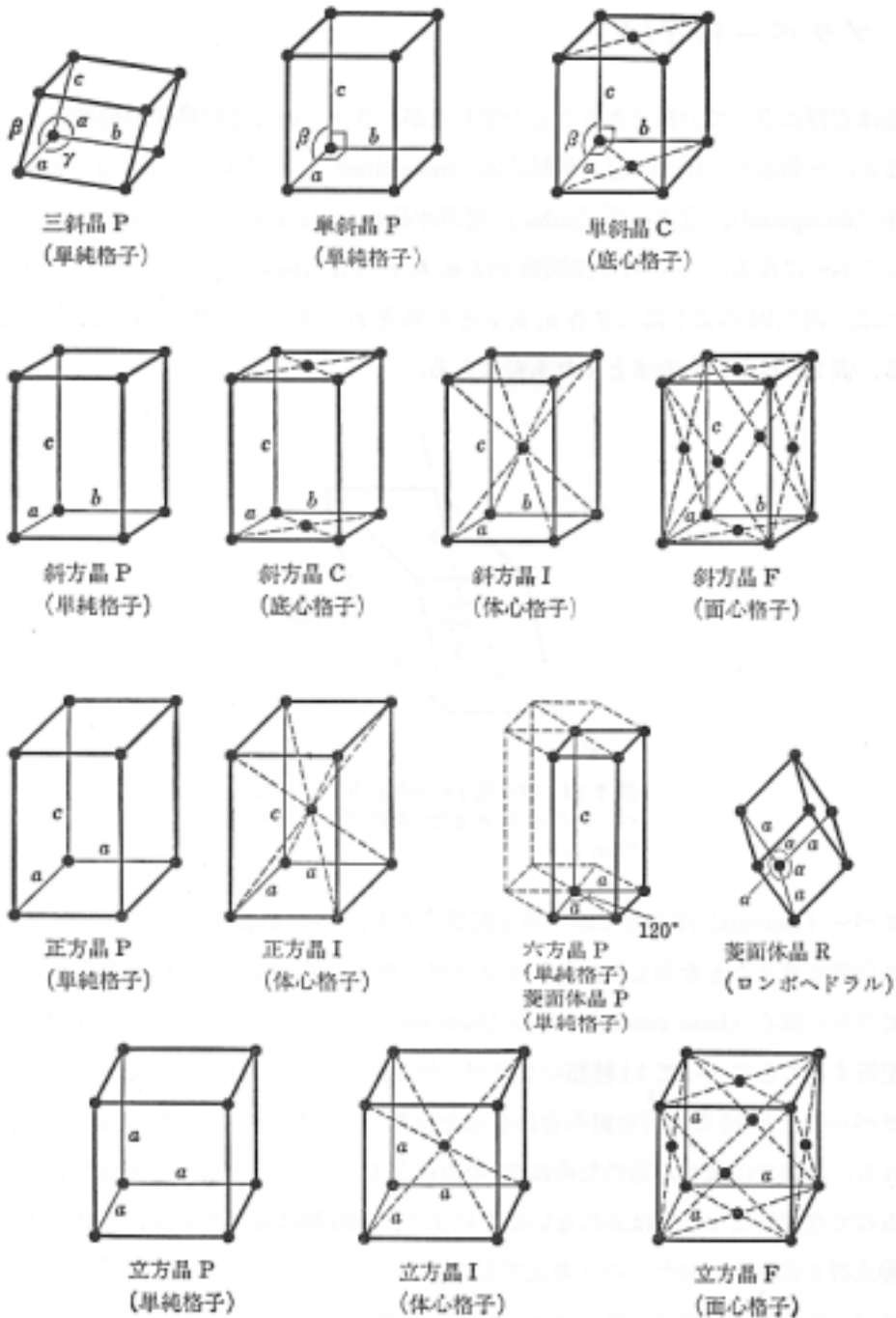


図 1.1 14 個のブラベー格子

## 結晶系とブラベー格子

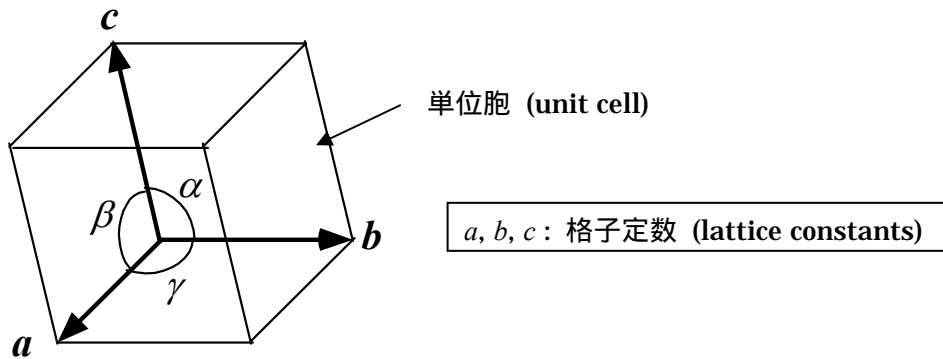


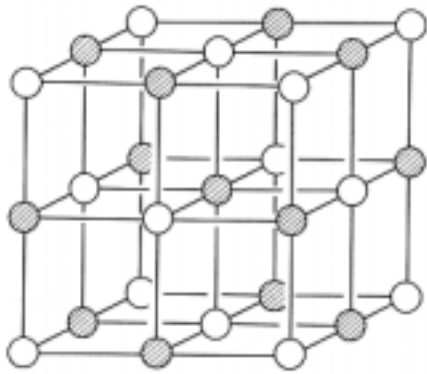
図 1.2 単位並進ベクトルと方向余弦

ブラベー格子 = 結晶格子が持つ点対称性をすべて備え、かつ、その単位並進ベクトルの整数 1 次結合で結晶内のすべての格子点をつくることのできる、最小の格子胞

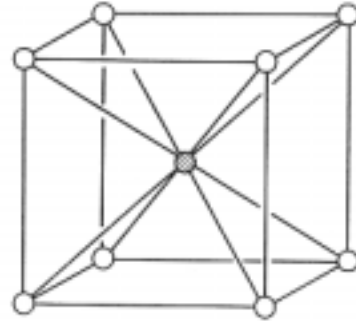
表 1.1 14 個のブラベー格子の構造

結晶系	結晶系に属するブラベー格子の種類と記号	格子定数と方向余弦
三斜晶系 <b>Triclinic</b>	単純 (P)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
単斜晶系 <b>Monoclinic</b>	単純 (P) 底心 (C)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
斜方晶系 <b>Orthorhombic</b>	単純 (P) 底心 (C) 面心 (F) 体心 (I)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
正方晶系 <b>Tetragonal</b>	単純 (P) 体心 (I)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方晶系 <b>Cubic</b>	単純 (P) 面心 (F) 体心 (I)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
菱面体晶系 または三方晶系 <b>Rhombohedral</b> または <b>Trigonal</b>	単純 (P)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\neq 90^\circ$
六方晶系 <b>Hexagonal</b>	単純 (P)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

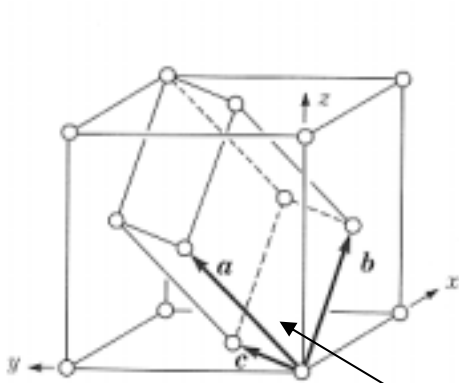
図 1.3 いくつかの物質の結晶構造



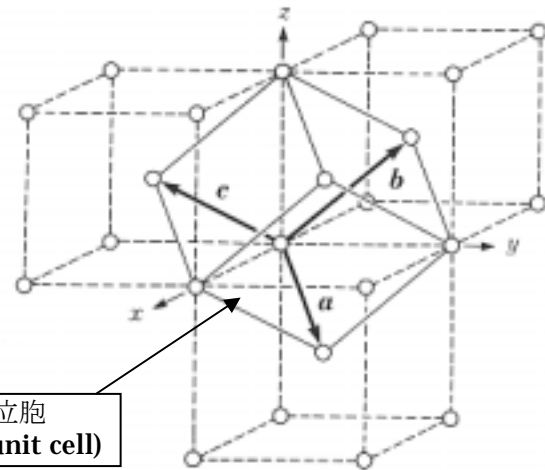
NaCl 構造



CsCl 構造

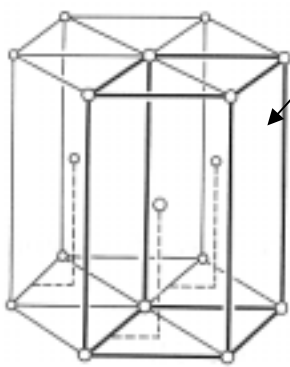


面心立方構造

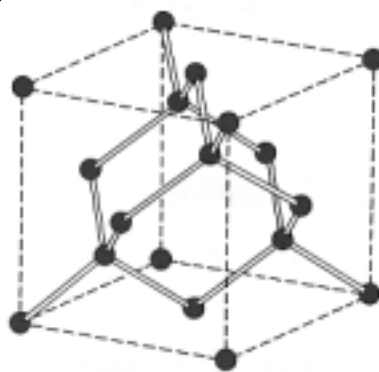


体心立方構造

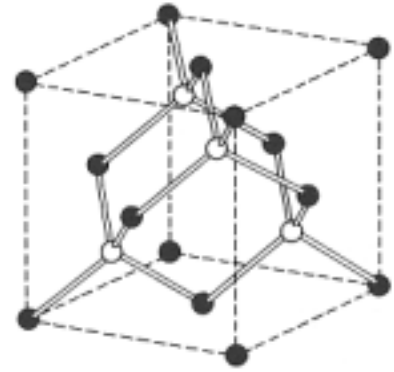
基本単位胞  
(primitive unit cell)



六方最密構造



ダイヤモンド構造



閃亜鉛鉱構造

基本(単位)胞 = 点対称性は不完全でも、並進移動の組み合わせのみですべての格子点を作ることのできる最小の格子胞。その並進ベクトルを基本格子ベクトルという。

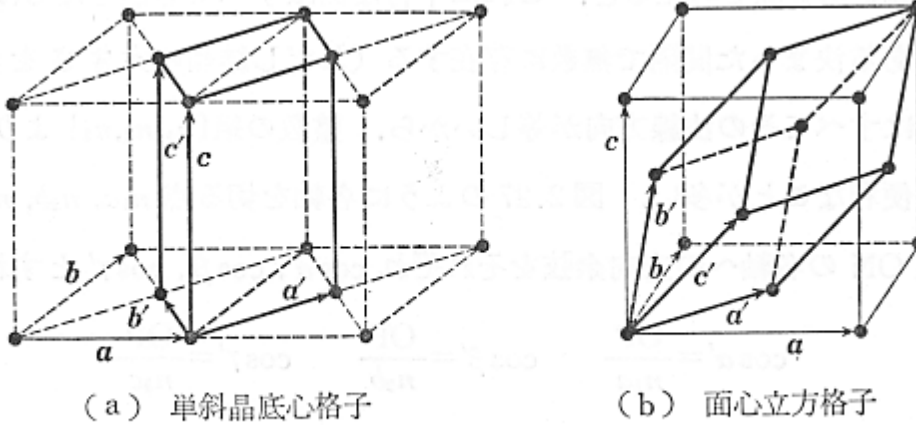


図 1.4 ブラベー格子（点線と細い実線）と基本格子（太い実線）の違い

図では  $a, b, c$  が単位並進ベクトル,  $a', b', c'$  が基本格子ベクトル

## よく知られた物質

- (1) 面心立方 (fcc) 構造 = 立方稠密構造  
Al, Cu, Ag, Au, Ni, Ne, Ar, Kr, Xe etc.
- (2) 体心立方 (bcc) 構造  
Fe, W etc.
- (3) 六方最密 (hcp) 構造  
Be, Mg, Co etc.
- (4) 塩化ナトリウム(岩塩)構造 (fcc)  
NaCl, KBr, PbS, AgBr, MgO etc.
- (5) 塩化セシウム構造 (単純立方)  
CsCl, TlCl, TlBr, AgMg, AlNi etc.
- (6) ダイヤモンド構造 (fcc)  
C(ダイヤモンド), Ge, Si
- (7) 閃亜鉛鉱 (zincblende) 構造 (fcc)  
ZnS, InSb, CuCl etc.
- (8) 層状構造  
C(黒鉛: グラファイト), BN, TaS<sub>2</sub>, TaSe<sub>2</sub>, TiSe<sub>2</sub>, NbSe<sub>2</sub>, GaS, GaSe etc.

## 結晶の表現方法

### (1) 方向

基本格子ベクトルを  $a, b, c$  とし,  $n_1, n_2, n_3$  を任意の公約数を持たない整数とすると, ベクトル

$$T = n_1 a + n_2 b + n_3 c \quad (1-1)$$

の整数倍によって1つの単位胞を任意の単位胞の位置に移動させて重ね合わせることができる.  $n_1, n_2, n_3$  を方向のミラー指数 (Miller indices) といい,  $T$  を格子並進ベクトルという. 単位胞を移動させる方向を

$$[n_1 \ n_2 \ n_3]$$

と書く. 等価な方向が複数あり, それらを一まとめで表すときには

$$\langle n_1 \ n_2 \ n_3 \rangle$$

と書く.

### (2) 面

結晶の格子点は平行で等間隔な平面の上にある. それらの中の1つの面と基本格子ベクトル  $a, b, c$  の軸との交点がそれぞれ  $m_1, m_2, m_3$  であるとする. このとき  $1/m_1, 1/m_2, 1/m_3$  と同じ比を持つ最小の整数の組み合わせ  $h, k, l$  を面のミラー指数といい, この面に平行で等間隔な面の集合を

$$(h \ k \ l)$$

と表す. ただし六方晶では  $-(h+k)=i$  において,  $(h \ k \ i \ l)$  と表す.

右の面は  $a, b, c$  軸と  $1a, 2b, 3c$  で交わる. これらの座標の逆数は  $1, 1/2, 1/3$  である. これと同じ比をもつ最小の整数の組は  $6, 3, 2$  であるから, この面のミラー指数は  $(6 \ 3 \ 2)$  である.

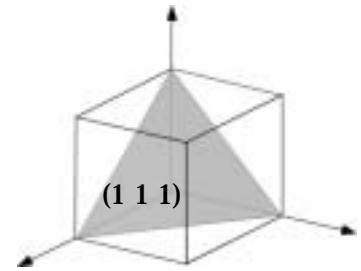
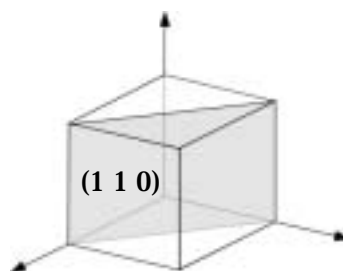
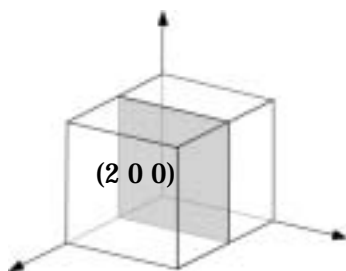
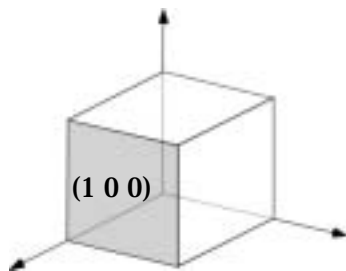
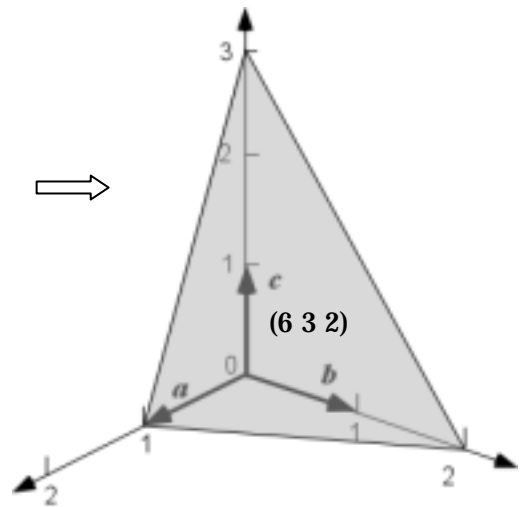


図 1.5 いろいろな面のミラー指数

**(h k l) 面の性質**

右図のように、格子の  $a, b, c$  軸の  $a/h, b/k, c/l$  点を切る平面を考える。そうすると、Miller 指数の定義より

$$\frac{1}{m_1} : \frac{1}{m_2} : \frac{1}{m_3} = h : k : l = \frac{1}{1/h} : \frac{1}{1/k} : \frac{1}{1/l}$$

であるから、右図のように  $m_1a, m_2b, m_3c$  を切る面に平行である。したがってこの面も  $(h k l)$  面の 1 つである。

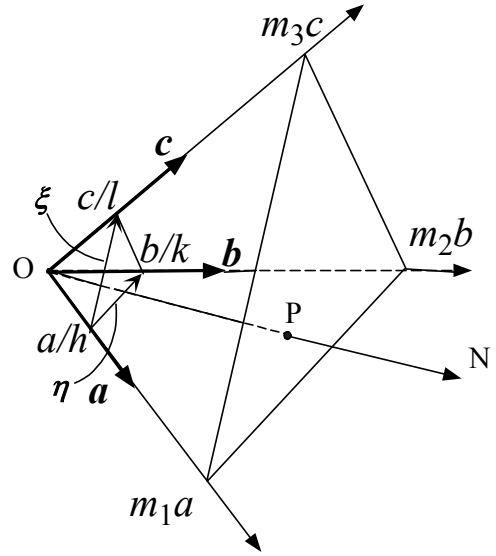


図 1.6 ミラー面の平行性

**ポイント:**  $(h k l)$  面は結晶格子の  $a, b, c$  軸をそれぞれ  $a/h, b/k, c/l$  の間隔で刻む。

斜方晶の  $(230)$  面の例を右図に示す。この図より、上で考えたような、ベクトル  $a/h$  と  $b/k$  の先端を通過して  $(ab)$  面を切る平面は必ず格子点を通ることが分かる。したがってこの面は、1 つの  $(h k l)$  面となっている。その上、この面は原点  $O$  の格子点を通る  $(h k l)$  面に最も近接しており、これ以上近い格子面はないことも分かる。

このように、一般に  $a, b, c$  方向の  $a/h, b/k, c/l$  の 3 点を切る面と、原点を通る格子面との間隔が  $(h k l)$  面の面間隔に等しい。つまり、 $(h k l)$  面は  $a, b, c$  軸をそれぞれ  $a/h, b/k, c/l$  の間隔で刻む。

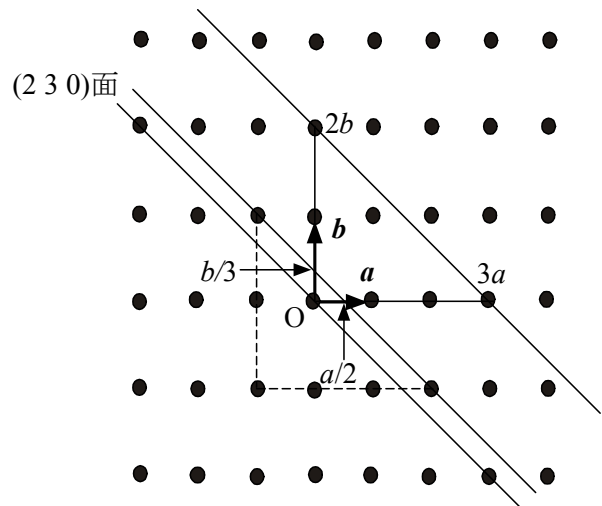


図 1.7 1 つの斜方晶の  $(230)$  面

(3) 逆格子 (reciprocal lattice)

1つの結晶の基本格子ベクトルを  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  としたとき,

$$\mathbf{A} = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{B} = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})}, \quad \mathbf{C} = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{c})} \quad (1-2)$$

を基本格子ベクトルとする格子を逆格子という.  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$  を基本逆格子ベクトルという. 逆格子の任意の格子点は逆格子ベクトル

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C} \quad (1-3)$$

で与えられる.  $h$ ,  $k$ ,  $l$  は面のミラー指数である.  $\mathbf{G}$  は実格子の  $(hkl)$  面に垂直であり,  $(hkl)$  面の面間隔は

$$d(hkl) = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} = \frac{2\pi}{G} \quad (1-4)$$

で与えられる.

$(hkl)$  面と  $\mathbf{G}$  との関係および面間隔  $d(hkl)$  の証明

基本逆格子ベクトルと基本格子ベクトルとの間には次の関係がある

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \cdot \mathbf{a} &= \mathbf{B} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{c} = 2\pi \\ \mathbf{A} \cdot \mathbf{b} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} = 0, \quad \mathbf{B} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{c} = 0, \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{a} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{b} = 0 \end{aligned} \quad (1-5)$$

ここで,  $(hkl)$  面と  $\mathbf{G}$  との関係を見るために, 図 1.6 で示したように,  $\mathbf{a}$  軸上の点  $a/h$  から  $\mathbf{c}$  軸上の点  $cl$  に引いたベクトルを  $\xi$  とし,  $\mathbf{a}$  軸上の点  $a/h$  から  $\mathbf{b}$  軸上の点  $b/k$  に引いたベクトルを  $\eta$  とすると

$$\xi = \frac{\mathbf{c}}{l} - \frac{\mathbf{a}}{h}, \quad \eta = \frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{a}}{h} \quad (1-6)$$

である. そうすると

$$\mathbf{G} = h\mathbf{A} + k\mathbf{B} + l\mathbf{C}$$

であるから,

$$\xi \cdot \mathbf{G} = \frac{2\pi l}{l} - \frac{2\pi h}{h} = 0, \quad \eta \cdot \mathbf{G} = \frac{2\pi k}{k} - \frac{2\pi h}{h} = 0 \quad (1-7)$$

である. したがって  $\mathbf{G}$  は  $\xi$  と  $\eta$  のどちらに対しても垂直である. つまり  $\mathbf{G}$  は  $(hkl)$  面の法線となっている.



そうすると、 $(hkl)$ 面の面間隔はベクトル  $a/h$ ,  $b/k$  または  $c/l$  を、 $\mathbf{G}$  に射影した長さに等しい。 $\mathbf{G}$  の単位ベクトルは  $\frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|}$  であるから、 $\mathbf{G}$  へ射影する結晶軸として  $a$  軸を選ぶと

$$d(hkl) = \left(\frac{a}{h}\right) \cdot \left(\frac{\mathbf{G}}{|\mathbf{G}|}\right) = \frac{a \cdot \mathbf{G}}{h|\mathbf{G}|} = \frac{2\pi}{|\mathbf{G}|} \quad (1-8)$$

で与えられる。

単純立方格子では  $\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a}(h\mathbf{i} + k\mathbf{j} + l\mathbf{k})$  であり、したがって  $|\mathbf{G}| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  であるから、

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-9)$$

となる。

## ブリルアンゾーン

逆格子空間の中の1つの格子点を中心に選び、その格子点から最近接、第2近接、第3近接、・・・の順に各逆格子点に向けてベクトルを引き、それらのベクトルを垂直に2等分する面を画いていくと次々に閉空間ができていく。それらの閉空間の最小の部分を**第1ブリルアンゾーン**(1st Brillouin zone)という。

図1.8は2次元斜方格子における作図例であり、図1.9はbcc格子における第1ブリルアンゾーンである。また、次ページの図1.10にfcc格子の第1ブリルアンゾーンを示す。

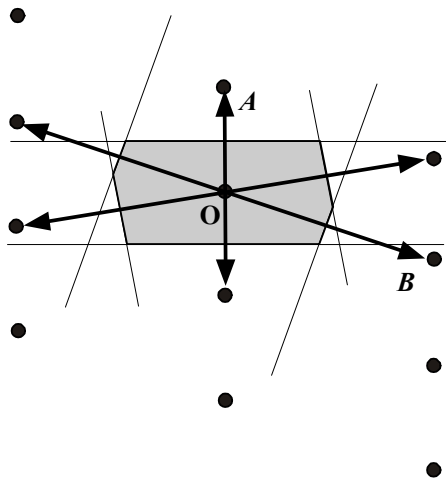


図 1.8 2次元斜方格子の第1ブリルアンゾーン

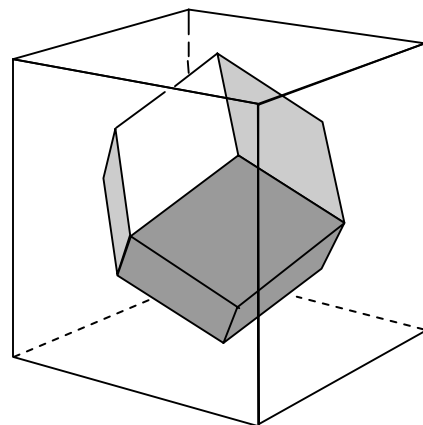


図 1.9 体心立方格子の第1ブリルアンゾーン

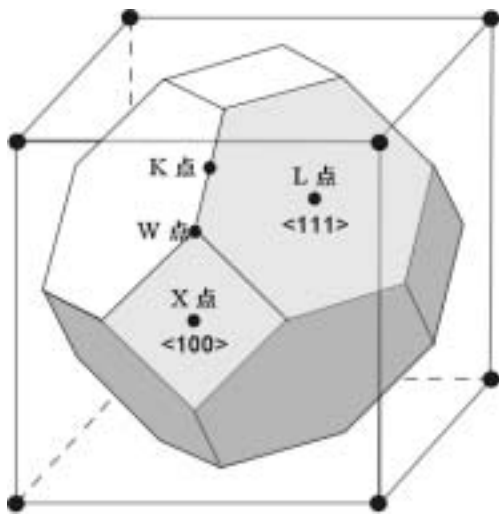


図 1.10 面心立方晶の逆格子と第 1 ブリルアンゾーン. 原点の逆格子点は図の立方逆格子の体心位置にある. 固体物性学では第 1 ブリルアンゾーンの原点を一般に  $\Gamma$  点と呼び, その他の対称性の高い位置を面心立方晶では図のように呼び慣わしている. 後出の電子帯構造 (図 3.3, 3.4) を参照のこと.

何故逆格子が必要か? → 波動のブラッグ反射

ブラッグの法則によれば, 波長  $\lambda$  の  $x$  線が面間隔  $d$  の平行な原子面に下図のように入射すると

$$2d\sin\theta = m\lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (1-10)$$

を満たすように鏡面回折がおきる. ブラッグ反射は  $x$  線だけでなく固体中の音波や電子線でも起こる.

電子線でもブラッグ反射が起こるのは電子が本質的に波動の性質をもっているからである. 一般に, ある波動の波長を  $\lambda$  とし, 波動が進む方向の単位ベクトルを  $\mathbf{e}$  と書くと, その波動は

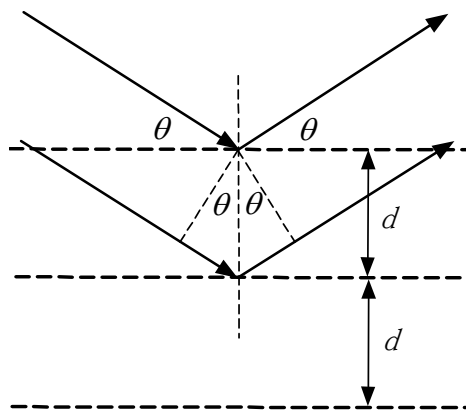


図 1.11 結晶の原子面によるブラッグ反射.

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{e} \quad (1-11)$$

という波動ベクトルで規定される。G の定義より明らかなように、逆格子空間の中の1点1点はそれぞれ1つの波動ベクトルに対応している。この意味で逆格子空間は結晶の中の波動を表わす空間といえる。

いま、結晶の原子面への垂線に平行な方向と垂直な方向をそれぞれ // および ⊥ の記号で表わすと、

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_{//} + \mathbf{k}_{\perp} = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda} \mathbf{e}_{//} + \frac{2\pi \cos \theta}{\lambda} \mathbf{e}_{\perp} \quad (1-12)$$

である。ここで、 $\mathbf{e}_{//}$  と  $\mathbf{e}_{\perp}$  はそれぞれ // および ⊥ 方向の単位ベクトルである。(波動が進む方向の単位ベクトル  $\mathbf{e}$  の、// および ⊥ 方向への成分ではないことに注意。) ブラッグ反射では  $\mathbf{k}_{\perp}$  は不変であるが、図で最近接原子面の間の x 線の行程差より分かるように、

$$\frac{2d \sin \theta}{m} = \lambda, \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (1-13)$$

の波長でブラッグ反射が起こり、このとき  $\mathbf{k}_{//}$  が反転する。ブラッグの回折条件を満たすという意味でこの  $\mathbf{k}_{//}$  を  $\mathbf{k}_{//B}$  と書き、 $\lambda$  を  $\lambda_B$  と書くと、ブラッグ反射では波動ベクトルが

$$\Delta_B \mathbf{k} = -2\mathbf{k}_{//B} = -\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda_B} \mathbf{e}_{//} = -\frac{2m\pi}{d} \mathbf{e}_{//} = -m\mathbf{G} \quad (1-14)$$

だけ変化する。 $\Delta_B$  はブラッグ反射によって変化する量という意味であり、また、 $\mathbf{G}$  は考えている格子面のミラー指数を座標とする逆格子ベクトルである。 $\mathbf{G}$  の反転ベクトルについても成り立つので上式は一般に

$$\Delta_B \mathbf{k} = \pm m\mathbf{G} \quad (1-15)$$

と書くことができる。この関係式をブラッグの法則のベクトル表現という。

ここで、 $\lambda_B$  と同程度の短い波長を持った、任意の平面波  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$  を考えよう。 $m$  の値を適切に選ぶことにより、

$$\mathbf{k} + \Delta_B \mathbf{k} = \mathbf{k} - m\mathbf{G} = \mathbf{k}', \quad -\frac{\pi}{d} \leq k' \leq \frac{\pi}{d} \quad (1-16)$$

という領域にある波動ベクトル  $\mathbf{k}'$  を1つ見つけることができる。ブラッグ反射は弾性反射であるから、波がブラッグ反射を受けてもエネルギーは変化しない。したがって波長の短い波の  $\mathbf{k} = \Delta_B \mathbf{k}$  の成分  $e^{i\Delta_B \mathbf{k}\cdot\mathbf{x}}$  が周期  $d$  で配列した原子面によってブラッグ反射を受けると、

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' \quad (1-17)$$

という波と同等に振舞う。 $\mathbf{k}'$  の上下限は

$$\pm \frac{\pi}{d} = \pm \frac{G}{2} \quad (1-18)$$

であるから、 $k'$  の領域は逆格子空間の第1ブリルアンゾーンそのものである。音波の考察(黒田著「現代技術の物理学」(創想舎) 5.9 音響モードを参照のこと)において分散関係の  $k$  の範囲を下の図 1.12 のように  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$  とするのはこのためである。

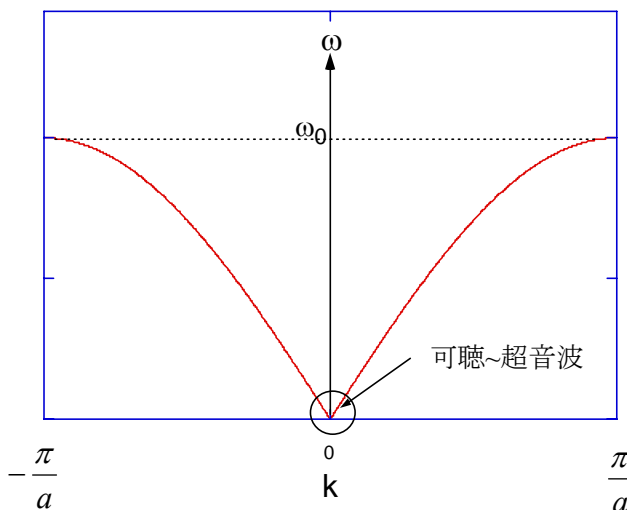
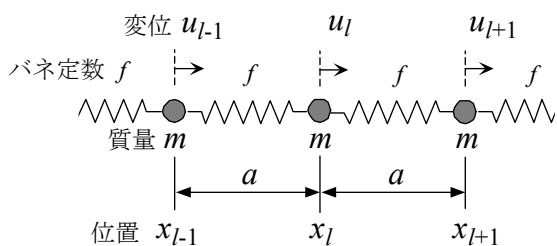


図 1.12 結晶格子のバネモデル(上)と、このモデルによる音波の分散関係(右).

[演習問題 1.1] 2次元斜方格子の逆格子は斜方格子になることを示せ。

[演習問題 1.2] 面心立方格子と体心立方格子をそれぞれ図 1.3 の基本単位胞で表わしたとき、 $(hkl)$  面の面間隔をそれぞれについて求めよ。ただしどちらも立方格子の一辺の長さを  $a$  とせよ。

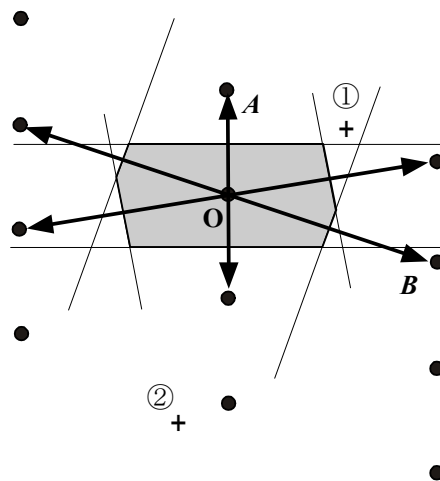
[演習問題 1.3] 面心立方格子について、図 1.4 で示した  $a, b, c$  を  $a', b', c'$  の整数1次結合で表せ。

[演習問題 1.4] 面心立方格子と体心立方格子の第1ブリルアンゾーンがそれぞれ、図 1.10 および図 1.9 であることを示せ。

[演習問題 1.5] 単純六方晶の逆格子を実格子と対比して描け。また、第1ブリルアンゾーンを同じ図に描け。

[演習問題 1.6] 2次元斜方格子の逆格子空間で右図に+マークで示した2つの点がブラッグ反射によってそれぞれ第1ブリルアンゾーンのどこに移るかを図中に示せ。

[演習問題 1.7] 「現代技術の物理学」5.9 音響モードの項を参照して、図 1.12 に示した音波の分散関係を求めよ。



## §2. 結晶中の波動

### 結晶における波動の量子性

各辺が  $L_x, L_y, L_z$  の大きさで総数  $N = N_x N_y N_z$  個の単位胞から成る、格子定数  $a$  の単純立方晶の結晶を考える。単純立方晶の結晶を考えるのは取扱いを簡単にするためであり、一般性を欠くものではない。

・結晶内の波動については、 $\mathbf{k}$  は第 1 ブリルアンゾーンの中で考えればよい。(Bragg の法則より)

・第 1 ブリルアンゾーンの端は  $x, y, z$  のどの方向でも  $\pm \frac{\pi}{a}$ 。

・ $k_{x,y,z}$  は  $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$  の各方向に  $\frac{2\pi}{L_{x,y,z}}$  の間隔で跳びとびの値を持つ。

すなわち、結晶では波動ベクトルが下の図 2.1 のように、 $k_{x,y,z} = \frac{2\pi}{L_{x,y,z}} n_{x,y,z}$  とする等間隔の区間に

量子化する。ここで、 $-\frac{\pi}{a} \leq k_{x,y,z} \leq \frac{\pi}{a}$  であるから、 $-\frac{N_{x,y,z}}{2} \leq n_{x,y,z} \leq \frac{N_{x,y,z}}{2}$  である。ゆえに跳びとびの  $\mathbf{k}$

の総数は  $N_x N_y N_z = N$  に等しい。つまり、第 1 ブリルアンゾーンの中の量子化した  $\mathbf{k}$  の数は、考えている結晶中の基本単位胞の数に等しい。これはすべての結晶系について言える。

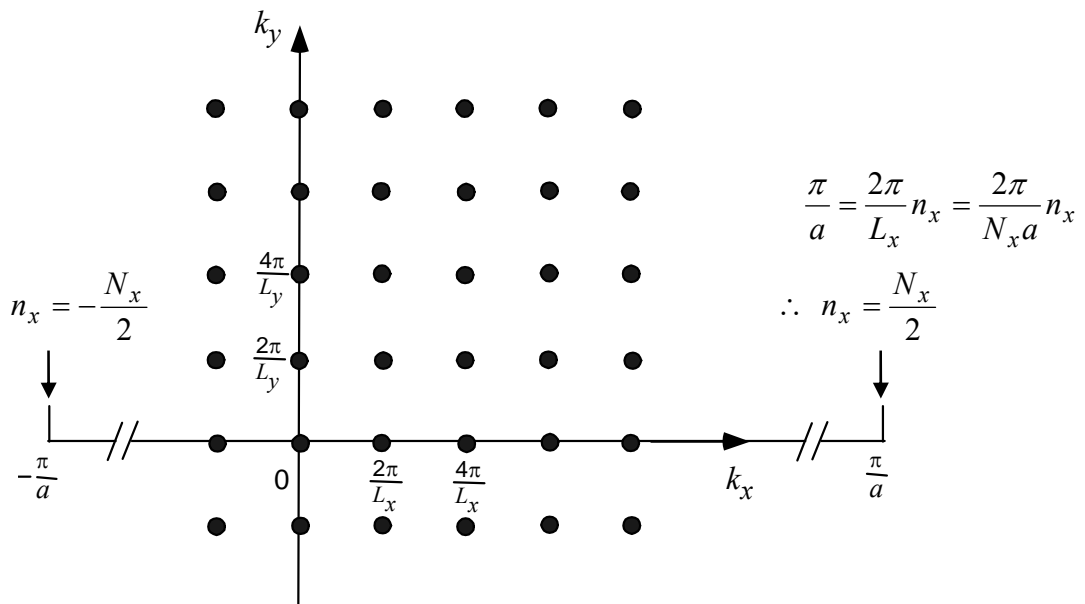


図 2.1  $k$  空間において電子が占める位置

量子化した 1 つひとつの  $\mathbf{k}$  に対応する、原子や電子の状態のエネルギーも量子化する。跳びとびになった 1 つひとつの  $\mathbf{k}$  とエネルギー  $E_{\mathbf{k}}$  の組がその波動の 1 つの状態 (state) を与える。原子または電子の 1 つの状態のエネルギー  $E_{\mathbf{k}}$  を 1 つの方向で  $\mathbf{k}$  に対してプロットすると  $-\frac{\pi}{a} \leq k_{x,y,z} \leq \frac{\pi}{a}$  の範囲で 1 本の曲線 になる。

これが分散曲線である。3次元の  $k$  空間で、同じエネルギーを持つ状態の  $k$  をつなぐと1つの閉曲面となる。これを等エネルギー面という。

## 音波=フォノンと格子比熱

$k$  を量子化して表わした音波をフォノン(Phonon)または音子と呼ぶ。1つの結晶物質には、どの方向でも基本単位胞内の原子の数 $\times 3$ 本のフォノン分散曲線があり、1つの  $k$  の1つのモードが結晶原子全体の1つの調和振動を表す。 $\times 3$ 本となるのは原子の運動に独立な方位が3つ(x, y, z)あるためであり、1つの  $k$  の状態に2つの横波モードと1つの縦波モードで合計3つのモードがあることに対応する。

格子定数  $a$  の単純立方晶における、このようなフォノンによる比熱を求めよう。比熱とは物体の温度を  $1^\circ$  上げるのに要する内部エネルギーであり、

$$C = \frac{dU(T)}{dT} \tag{2-1}$$

と定義される。 $U(T)$ は温度  $T$  で結晶が持っているフォノンのエネルギーを表し、第1ブリルアンゾーンの中のとびとびの  $k$  の状態に励起されている全ての音波のエネルギーを集計する。ここでは考察を簡単にするために2つの横波モードと1つの縦波モードはすべて同じエネルギーを持つと仮定しよう。そうすると、

$$U(T) = 3 \sum_k n_k(T) \hbar \omega_k \tag{2-2}$$

である。ここで  $n_k(T)$  は1つの  $k$  の状態にある1つのモードの音量子の個数を表わす。 $T \neq 0$  では1つの  $k$  の状態にある1つのモードについて平均  $n_k(T)$  個の調和振動の音量子が発生していて、エネルギーが  $n_k(T) \hbar \omega_k$  となっている。(「現代技術の物理学」p.105 6.7 調和振動の項を参照のこと) (2-2)式右辺の3はモードの個数が上述したように3個あることを表わしている。

ここで、1つの  $k$  の周りの狭い範囲で、事実上同じエネルギーを持つとみなすことのできる音子の集合を考える。その範囲を第1ブリルアンゾーンの体積の  $1/1000$  としてもその中にある状態の数は  $N_A/1000 \approx 6 \times 10^{20}$  という多さであるから、ボース・アインシュタイン統計が成り立つ。したがって

$$n_k(T) = \frac{1}{\frac{\hbar \omega_k}{e^{k_B T}} - 1} \tag{2-3}$$

である。いまその”狭い”範囲を、半径を  $k$  とした球の表面の、厚さが  $dk$  の球殻とすると、この球殻の中にある  $k$  の状態の数は

$$dN(k) = \left(\frac{V}{8\pi^3}\right) 4\pi k^2 dk = \frac{V}{2\pi^2} k^2 dk \tag{2-4}$$

に等しい。ここで  $V=L_x L_y L_z$  は試料の体積である。そうすると、半径が  $k$  の球の中にある音波の内部エネルギーは

$$U_k(T) = 3 \left( \frac{V}{2\pi^2} \right) \int_0^k \frac{\hbar\omega_k k^2}{e^{k_B T} - 1} dk \quad (2-5)$$

で与えられる。

### [1] アインシュタインモデル(Einstein model)

(2-4)式が示すように、状態数は第1ブリルアンゾーンの端近傍で急激に増大して最大になる。したがって第1ブリルアンゾーンの端近くの音量子が比熱に強く寄与するだろう。その上音波では

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_0 \sin \frac{ka}{2} \quad (2-6)$$

であるから、第1ブリルアンゾーンの端の近傍では

$$\hbar\omega_k \approx \hbar\omega_0$$

のように、エネルギーはほぼ一定とみなしてよい。この見方を第1ブリルアンゾーン全域に拡張し、音波のエネルギーを

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_E = \text{一定}$$

とみなすと、(2-2)、(2-3)式より

$$U(T) = 3 \left( \frac{V}{8\pi^3} \right) \left( \frac{2\pi}{a} \right)^3 \frac{\hbar\omega_E}{e^{k_B T} - 1} = \left( \frac{3V}{a^3} \right) \frac{\hbar\omega_E}{e^{k_B T} - 1}$$

である。したがって(1)式より

$$C = 3 \left( \frac{V}{a^3} \right) k_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{(e^{k_B T} - 1)^2}$$

となる。1モルでは  $V = N_A a^3$  なので、気体定数を  $R$  として、モル比熱は

$$C = 3R \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{1}{(e^{k_B T} - 1)^2} \quad (2-7)$$

である。このように考察するとき、 $\hbar\omega_E$  をアインシュタインエネルギーと呼び、(2-7)式の比熱をアインシュタイン比熱と呼ぶ。

## [2] デバイモデル(Debye model)

アインシュタインモデルはエネルギーの低い音波を無視しているため、低温で正しい比熱を与えないことが明白である。エネルギーの低い音波による寄与の取扱いを簡単にするために、図 2.2(a)のように第 1 ブ

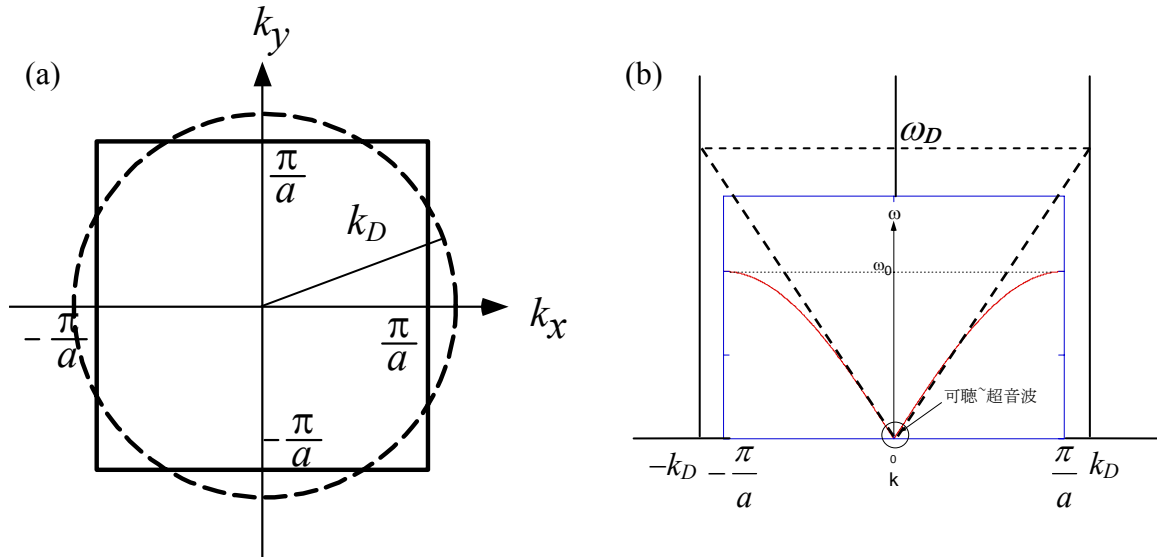


図 2.2 デバイモデルのブリルアンゾーン(a)と、音波の分散関係(b).

リルアンゾーンを球とみなし、その体積を単純立方晶の第 1 ブリルアンゾーンの体積と等しく取ろう。この球の半径を  $k_D$  とすると

$$\frac{4\pi}{3}k_D^3 = \left(\frac{2\pi}{a}\right)^3$$

であるから

$$k_D = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{2\pi}{a}} = 1.2407\left(\frac{\pi}{a}\right) \quad (2-8)$$

である。さらに、エネルギーの低い長波長の音波の分散が直線であることから、図 2.2(b)に示したように、全体の分散を直線で近似して、

$$\omega = \frac{ka}{2}\omega_0 \quad (2-9)$$

としよう。この取扱いをデバイモデル(Debye model)という。このモデルでは音波の最大の角周波数を

$$\omega_D = \frac{k_D a}{2}\omega_0 = \sqrt[3]{\frac{3\pi^2}{4}}\omega_0 \quad (2-10)$$



とみなすことになる。そうすると(2-5)式より、音波の全エネルギーは

$$U(T) = 3 \left( \frac{V}{2\pi^2} \right) \int_0^{k_D} \frac{\hbar \omega_k k^2}{e^{\frac{\hbar \omega_k}{k_B T}} - 1} dk$$

であるから、(2-9)式を用いて  $k \rightarrow \omega$  の変数変換を行うことにより、

$$\begin{aligned} U(T) &= \frac{12V}{a^3 \pi^2} \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega^3 d\omega}{\omega_0^3} \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} = \frac{9V}{a^3 \omega_D^3} \int_0^{\omega_D} \hbar \omega^3 d\omega \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \\ &= \frac{9V}{a^3 (\hbar \omega_D)^3} \int_0^{\hbar \omega_D} (\hbar \omega)^3 d(\hbar \omega) \frac{1}{e^{\frac{\hbar \omega}{k_B T}} - 1} \end{aligned}$$

となる。これより

$$\frac{dU}{dT} = \frac{9Vk_B}{a^3} \left( \frac{k_B T}{\hbar \omega_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad \text{ここで } x = \frac{\hbar \omega}{k_B T}, \quad x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} \quad (2-11)$$

となる。さらに

$$\frac{\hbar \omega_D}{k_B} = \Theta_D \quad (2-12)$$

をデバイ温度と定義すれば(2-11)式は

$$\frac{dU}{dT} = \frac{9Vk_B}{a^3} \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}$$

と書き換えられるので、モル比熱として

$$C = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (2-13)$$

が得られる。これをデバイ比熱という。  $\frac{\Theta_D}{T} \rightarrow \infty$  の低温では

$$\int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15} = 25.9758 \quad \because \int_0^{\infty} \left\{ \frac{d}{dx} \left( \frac{-1}{e^x - 1} \right) \right\} x^4 dx = \left. \frac{-x^4}{e^x - 1} \right|_0^{\infty} + \int_0^{\infty} \frac{4x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{4\pi^4}{15}$$

であるから、 $T \ll \Theta_D$  で

$$C \cong 234 \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 R \quad (2-14)$$

となる。これをデバイの  $T^3$  則という。

次頁の図 2.3 にアインシュタイン理論とデバイの理論の比較を示す。アインシュタイン理論では低温で比熱がほとんど生じないのに対して、デバイ理論は低温でも  $T^3$  に比例する比熱を与え、いろいろな物質の実験データをよく説明する。一例として図 2.4 に銀の場合の実験と理論の比較を示す。しかし、低温でアインシュタイン理論はデバイ理論からずれるとはいえ、全体的にデバイ理論の結果とよく似通っている。これはアインシュタイン理論が状況設定を極度に単純化しているにも拘らず、本質を的確に捉えているためである。

図 2.5 は極低温での銀の比熱の実測値を解析したものである。 $T^3$  則に加えて、 $T^1$  に比例した成分があることがわかる。これは、極低温では音子に加えて伝導電子の寄与が顕わになったためである。伝導電子の寄与については第 6 章で詳しく述べる。

[演習問題 2.1] 格子定数が 0.3 nm の単純立方格子の物質を考える。一辺の長さが 1 cm で、 $\langle 100 \rangle$  方向を辺とした立方体の結晶をバルクから切り出したとき、

- (a)  $\langle 100 \rangle$  方向に波動ベクトル  $\mathbf{k}$  はいくつあるか。
- (b) この結晶全体で波動ベクトル  $\mathbf{k}$  はいくつあるか。

[演習問題 2.2] 「現代技術の物理学」5.9 音響モードの項で考察したバネモデル(図 1.12)で、格子定数を  $a$  とする単純立方格子の結晶において、 $\langle 100 \rangle$  方向に伝播する音波の分散を考える。

- (a)  $l$  番目のサイトの原子の振動運動は、 $u_0$  を定数として、 $u_l = u_0 e^{i(k_x x_l - \omega t)}$  で与えられる。 $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$  のときの各原子の振動の形態を図に矢印で示せ。また、このときの角周波数  $\omega$  を求めよ。
- (b)  $\theta \ll 1$  なら  $e^{i\theta} \cong 1 + i\theta$  であることを用いて、 $|k_x| \ll \frac{\pi}{a}$  のときの原子の振動の角周波数  $\omega$  を求め、各原子の振動の形態を図に示せ。
- (c) 上の 2 つの場合を参考にして、 $k_x$  が異なると  $\omega$  が異なる理由を説明せよ。

[演習問題 2.3] 物体の温度を上げるためには熱量が必要な理由を、格子比熱を例にして述べよ。

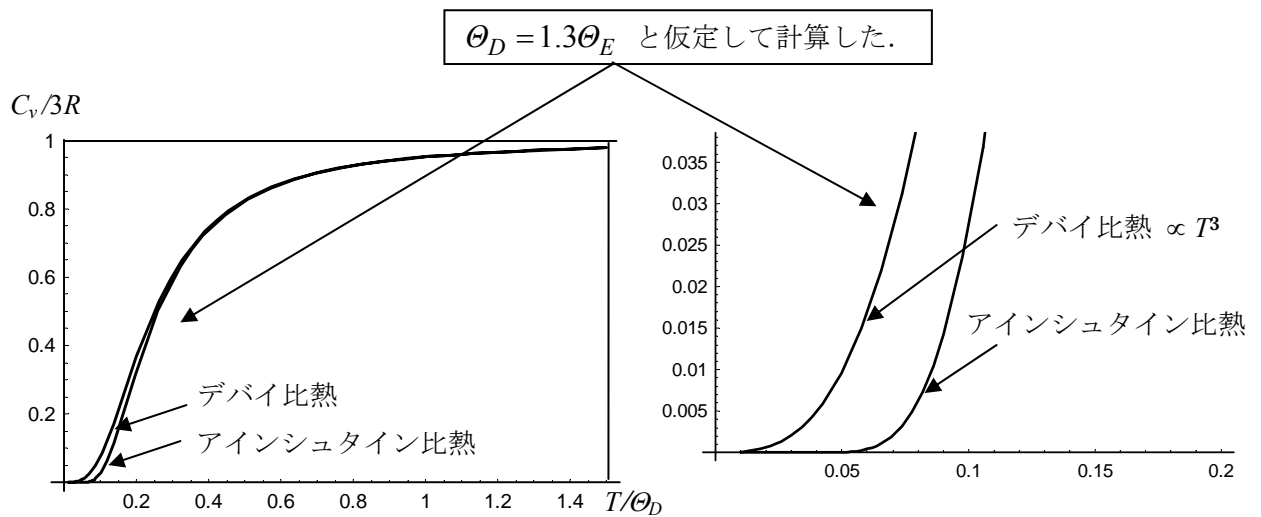


図 2.3 アインシュタイン比熱とデバイ比熱の比較.

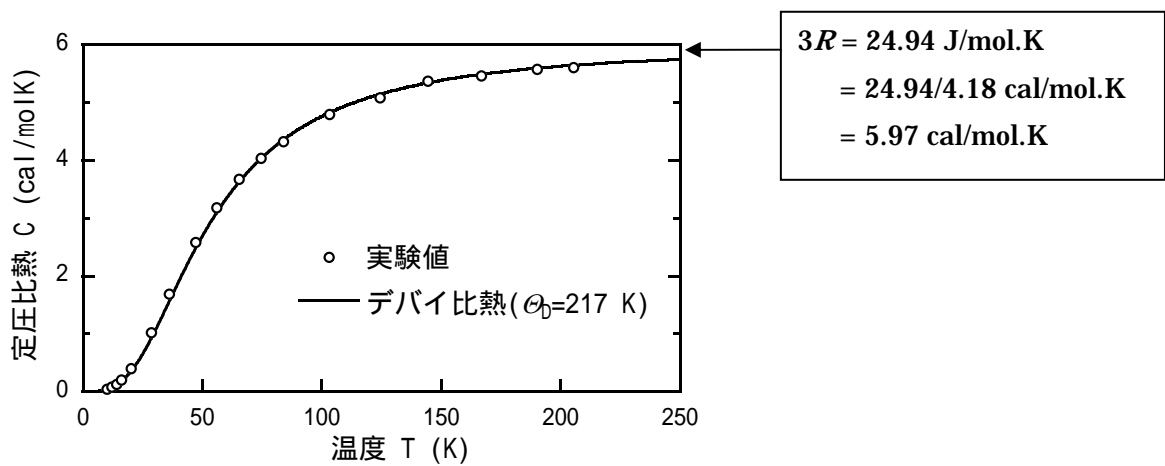


図 2.4 銀の比熱の温度依存性.

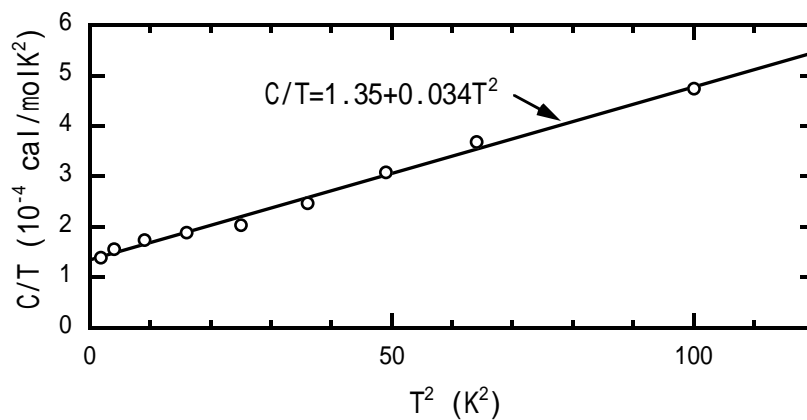


図 2.5 銀の比熱の低温での  $C/T$  と  $T^2$  の関係.

### §3. 電子帯の形成

“Nature abhors a metal.” (J. A. Van Vechten, Physical Review B vol.7, 1479 (1973))

#### 電子帯とは

結晶中での電子の、1つの $k$ の状態は、原子軌道関数の組み合わせを $u_k(x)$ として、

$$\psi(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (3-1)$$

という関数(これを**波動関数**という)で表される。これを**ブロッホの定理(Bloch theorem)**という。

孤立した1つの原子の1個の電子の1つの状態は量子数の組み合わせ $(n, l, m)$ で規定される。原子が集合して結晶になると電子が互いに影響を及ぼし合い(図 3.1, これを**相互作用**という), 原子軌道状態のエネルギーに幅が生じる(図 3.2)。しかし,  $k$ 空間で見れば, §2 で述べた音波の場合と同様に, どの方向でもそれぞれの波動関数の状態のエネルギーは図 3.3, 3.4 のように, それぞれで連続した分散曲線になっている。これらの分散曲線を電子帯(Electronic Band)という。(ただし  $x, y, z$  の方向性は原子軌道関数の中に組み込まれているので, 音波の場合のような横波・縦波は存在しない。)

電子の場合, どの $k$ の状態でも, さらに↑と↓という, **スピン**の自由度**2**を持つ。同じ向きのスピンを持つ電子は同じ $k$ の同じ波動関数の状態に共存できないという, パウリの排他律により, 結晶では基本単位格子の中の原子が持つ外殻電子のうち, 最大**2**個の電子が**1**つの電子帯を占有することができる。言い換えれば, 1つの電子帯の1つの $k$ の状態には最大2個の電子しか入ることができない。これに対して格子振動では**1**つのモードの**1**つの $k$ を占めるフォノンの個数(つまり振動の振幅)に制限がない。

電子間の相互作用が強いとき, 電子帯が交差することがある。このようなときしばしば2つの  $(n, l, m)$  の状態が互いに交じり合う。このように軌道が混じりあうことを**混成(hybridization)**と云い, 混じり合ってきた軌道を**混成軌道(hybridized orbit)**という。

第1ブリルアンゾーンの全体で見ると1つの電子帯には基本単位格子の数の**2**倍の個数の電子が入ることができる。自由エネルギーが極小という条件より, 熱平衡では, **外殻電子**はエネルギーの低い状態から順に電子帯を占めて行き, 外殻電子が無くなるエネルギーで終わる。外殻電子がいくつかの電子帯を完全に満たし, 電子を収容していない電子帯のエネルギーの最低値が, 電子で満たされている電子帯のエネルギーの最高値よりもまだ高いとき, その物質は**半導体**または**絶縁体**となる。

外殻電子によって満たされていない電子帯がいくつかあると, その物質は**金属**となる。このとき, 外殻電子によって満たされた状態のエネルギーの最高値を**フェルミ(Fermi)準位**という。

電子帯の形成

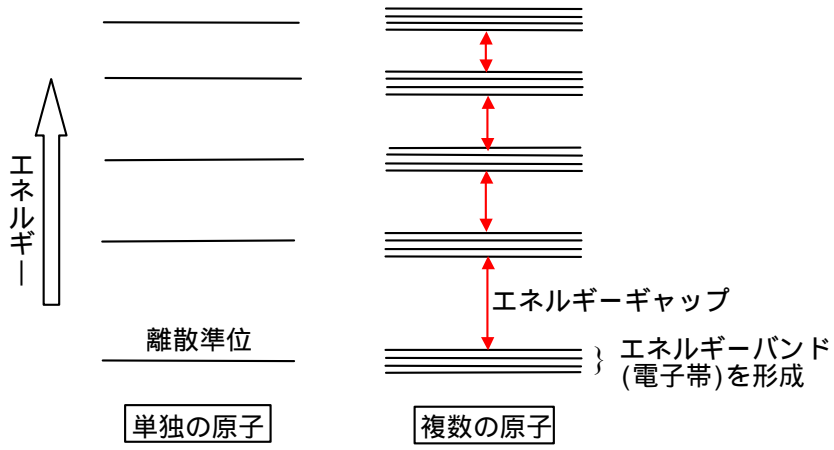


図 3.1 単独原子および複数原子の集合体における電子のエネルギー状態. (高校物理 II)

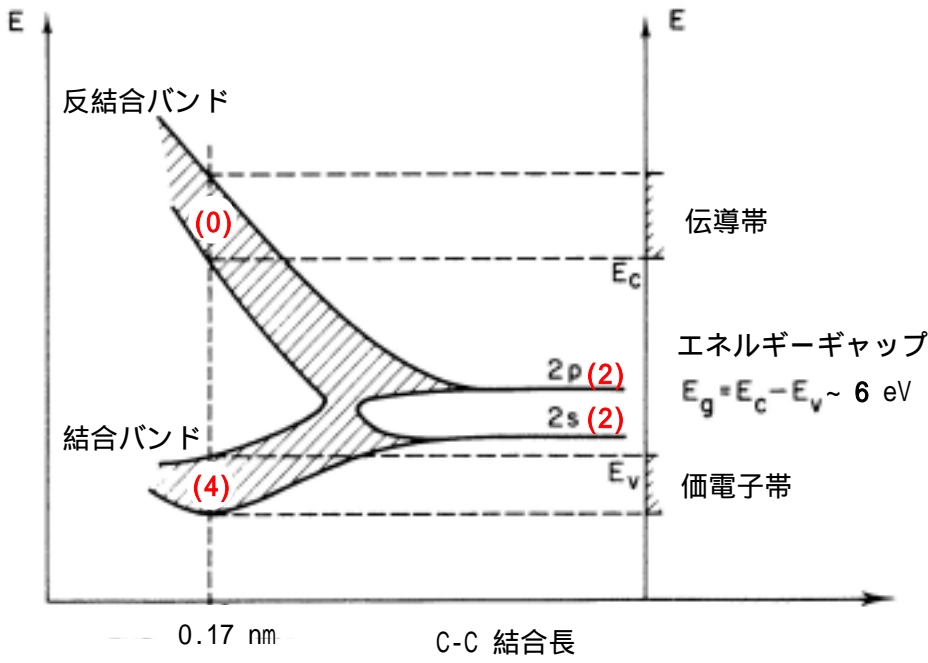


図 3.2 ダイヤモンドにおける電子帯の形成. 赤数字は C 原子 1 個当たりの価電子の数を表す. s 軌道と p 軌道が混成して結合・反結合バンドに分かれ, 結合バンドが価電子帯, 反結合バンドが伝導帯となっている.

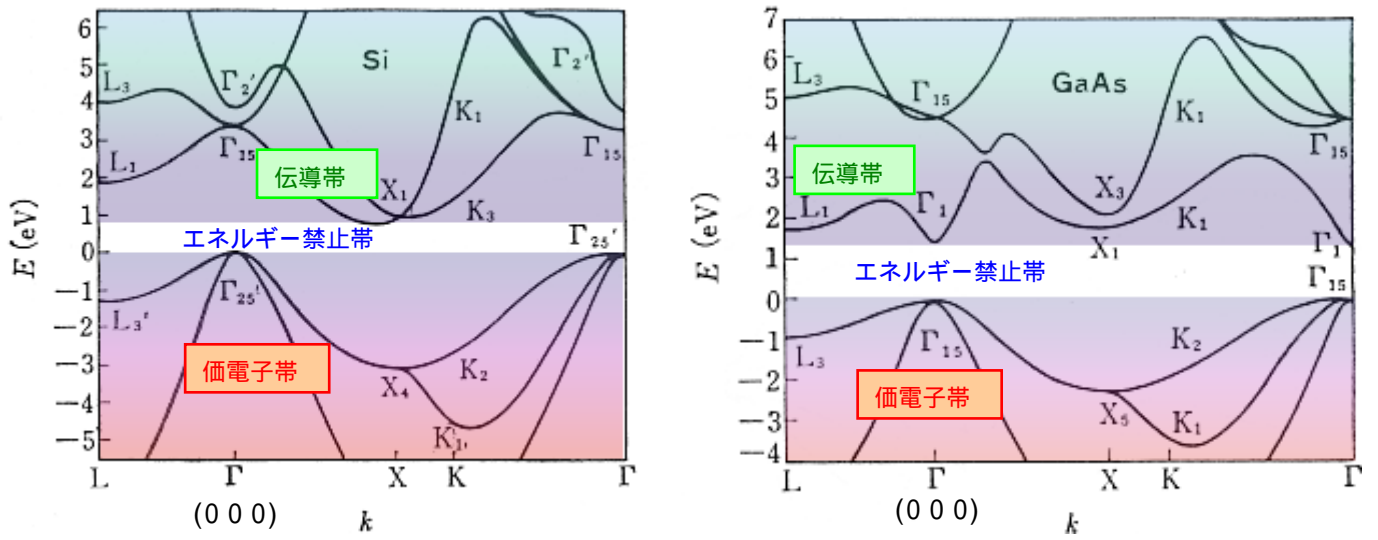


図 3.3 Si (左) と GaAs (右) の電子帯構造

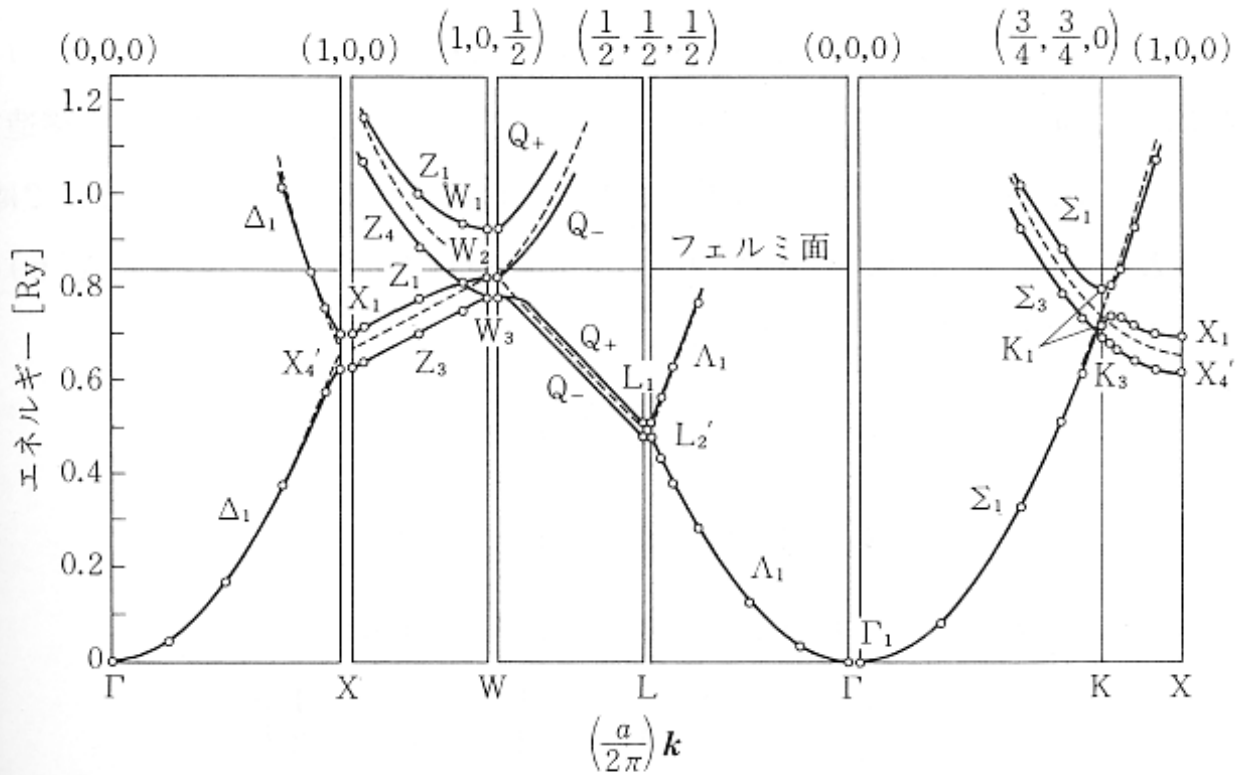


図 3.4 アルミニウムの電子帯構造

補足-原子と電子・・・周期律表の読み方-

中性原子を  ${}^b_aX$ ,  $X^a$  などと表わす. ここで, X は原子名, a は原子番号, b は質量数である.  
 本講義では  $X^a$  表記を用いる.

H から Cu までの中性原子における内殻電子の個数(明朝体数字)と外殻電子の個数(ゴシック数字)

	n=1	n=2		n=3			n=4				
	K	L		M			N				
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	
H <sup>1</sup>	1										
He <sup>2</sup>	2										
Li <sup>3</sup>	2	1									
Be <sup>4</sup>	2	2									
B <sup>5</sup>	2	2	1								
C <sup>6</sup>	2	2	2								
N <sup>7</sup>	2	2	3								
O <sup>8</sup>	2	2	4								
F <sup>9</sup>	2	2	5								
Ne <sup>10</sup>	2	2	6								
Na <sup>11</sup>	2	2	6	1							
Mg <sup>12</sup>	2	2	6	2							
Al <sup>13</sup>	2	2	6	2	1						
Si <sup>14</sup>	2	2	6	2	2						
P <sup>15</sup>	2	2	6	2	3						
S <sup>16</sup>	2	2	6	2	4						
Cl <sup>17</sup>	2	2	6	2	5						
Ar <sup>18</sup>	2	2	6	2	6						
K <sup>19</sup>	2	2	6	2	6		1				
Ca <sup>20</sup>	2	2	6	2	6		2				
Sc <sup>21</sup>	2	2	6	2	6	1	2				
Ti <sup>22</sup>	2	2	6	2	6	2	2				
V <sup>23</sup>	2	2	6	2	6	3	2				
Cr <sup>24</sup>	2	2	6	2	6	5	1				
Mn <sup>25</sup>	2	2	6	2	6	5	2				
Fe <sup>26</sup>	2	2	6	2	6	6	2				
Co <sup>27</sup>	2	2	6	2	6	7	2				
Ni <sup>28</sup>	2	2	6	2	6	8	2				
Cu <sup>29</sup>	2	2	6	2	6	10	1				

## 原子軌道関数 $\Psi_{nlm}(r)$

1つの原子において、原子核を原点とした  $(x, y, z)$  の位置における微小体積を  $dv$  としたとき、量子数が  $(n, l, m)$  の電子が  $dv$  の中にある確率が  $|\Psi_{nlm}(r)|^2 dv$  と表わされる。  $\Psi_{nlm}(r)$  を原子軌道関数という。

量子数  $n, l, m$  の意味

$n$  : 主量子数  $n=1$  (K 殻),  $2$  (L 殻),  $3$  (M 殻),  $4$  (N 殻),  $5$  (O 殻),  $6$  (P 殻),  $7$  (Q 殻)

原子番号最大の原子(アクチノイド)で Q 殻まで

$l$  : 軌道角運動量量子数  $l=0$  (s 軌道),  $1$  (p 軌道),  $2$  (d 軌道),  $3$  (f 軌道), ただし最大は  $n-1$

$m$  : 磁気量子数  $m=-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$  という,  $2l+1$  通りの状態がある

パウリの排他律により、電子は1つの  $(n, l, m)$  の状態に最大2個入る。

$$\text{s-軌道 } \Psi_{n00}(r) = R_{n0}(r) \times 1 \cdots s \quad (3-2)$$

$$\text{p-軌道 } \Psi_{n1m}(r) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} R_{n1}(r) \times \begin{matrix} (x/r) \cdots p_x \\ (y/r) \cdots p_y \\ (z/r) \cdots p_z \end{matrix} \quad (3-3)$$

$$\text{d-軌道 } \Psi_{n2m}(r) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} R_{n2}(r) \times \begin{matrix} yz/r^2 \cdots d_{yz} \\ zx/r^2 \cdots d_{zx} \\ xy/r^2 \cdots d_{xy} \\ (x^2 - y^2)/(2r^2) \cdots d_{x^2-y^2} \\ (3z^2 - r^2)/(2\sqrt{3}r^2) \cdots d_{3z^2-r^2} \end{matrix} \quad (3-4)$$

中性の原子1個がもっている電子の総数が原子番号である。原子番号の増大につれて概ね主量子数  $n$  が小さく、軌道角運動量量子数  $l$  の小さい方から順に電子で満たされる。しかし d, f 電子と s, p 電子の間でしばしば  $n$  の順序が逆転する。La<sup>57</sup> までは f 電子がない。Ce<sup>58</sup> から Lu<sup>71</sup> までの元素はランタニドまたは希土類元素と呼ばれ、中性またはイオンで軌道の充満していない 4f 電子を有する。

一般に周期律表には各原子について、外殻電子(充満していない軌道の電子、または最大殻の充満した軌道の電子)が示されている。

例 W<sup>74</sup> 6s<sup>2</sup>5d<sup>4</sup> : K 殻から N 殻まではすべての軌道は充満している。O 殻( $n=5$ )は s, p 軌道は充満しているが d 軌道には電子が4個だけ入っており(5d<sup>4</sup>)、f 軌道は空いている。しかし P 殻( $n=6$ )の s 軌道に2個入っている(6s<sup>2</sup>)。したがって下の表より、全電子数は

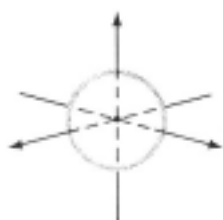


$2 + 8 + 18 + 32 + 12 + 2 = 74$   
 となる.これが原子番号に等しい.

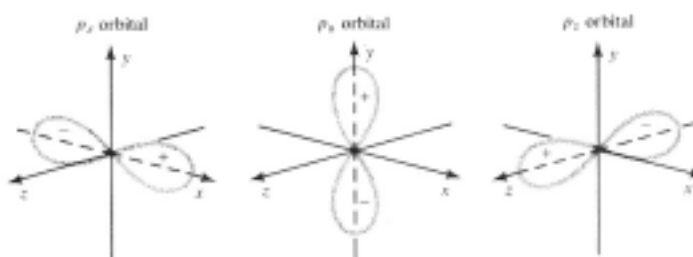
各軌道に入り得る最大の電子数

$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=5$	$n=6$	$n=7$
K	L	M	N	O	P	Q
s	s p	s p d	s p d f	s p d f	s p d f	s p d f
2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 10 14	2 6 10 14

s 軌道



p 軌道



$d_{xy}$  軌道

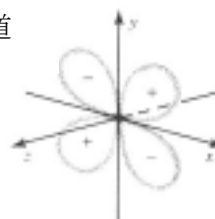


図 3.5 いくつかの原子軌道関数. 関数の値の絶対値を原点からの動径として描かれている. +, - は該当する角度での原子軌道関数の値の符号を表わす.

[演習問題 3.1] (a)  $\text{Pd}^{46}$ , (b)  $\text{Nd}^{60}$ , および(c)  $\text{Pb}^{82}$  の原子 1 個がもっている電子をすべて示せ.

## §4. 原子間結合の様式と物性

### 結合エネルギー

熱力学第2法則より、熱力学的に安定な状態は Gibbs の自由エネルギー

$$G = U + PV - TS$$

が最低となる状態である。固体では高圧が加わったり、相変態が起こったりしない限り、

$$PV = \text{一定} \quad \text{および} \quad TS = 0$$

とみなしてよい。内部エネルギー  $U$  は構成原子のポテンシャルエネルギーと運動エネルギーの総和である。固体では各原子の平衡位置の周りの振動つまり音波が運動エネルギーを与えるが、通常、音波のエネルギーはポテンシャルエネルギーよりもはるかに小さい。したがって、実際的にはポテンシャルエネルギーが極小となる状態が安定な状態として実現するものとみなしてよい。

結晶の中の2つの原子の間のポテンシャルエネルギーとしてよく用いられるのは

$$\Phi(r) = -\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n} \quad (4-1)$$

という、レナード・ジョーンズ (Lennard-Jones) ポテンシャルである。ここで  $r$  は原子間距離である。右辺第1項が2つの原子を結び付ける引力ポテンシャルを表し、右辺第2項は近づき過ぎると強い反発を起こす、斥力ポテンシャルを表す。実際には

$$\Phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (4-2)$$

という、いわゆる 6-12-ポテンシャルがよく使われる。この場合

$$r = r_0 = \left(\frac{2B}{A}\right)^{\frac{1}{6}} \quad (4-3)$$

で  $\Phi(r)$  は極小値

$$\Phi(r_0) = V_0 = -\frac{A^2}{4B} \quad (4-4)$$

を取る。  $r_0$  を結合長 (bond length) という。

半導体を含めて、結晶原子の力学特性の記述

に次のモース (Morse) ポテンシャル

$$\Phi(r) = \Phi_0 [1 - e^{-(r-r_0)/a}]^2 - \Phi_0, \quad \Phi_0 = \text{const.} \quad (4-5)$$

もよく用いられる。  $r = r_0$  で  $\Phi(r)$  は極小値  $\Phi(r_0) = V_0 = -\Phi_0$  を取る。  $a$  はポテンシャルの鋭さを表わす。

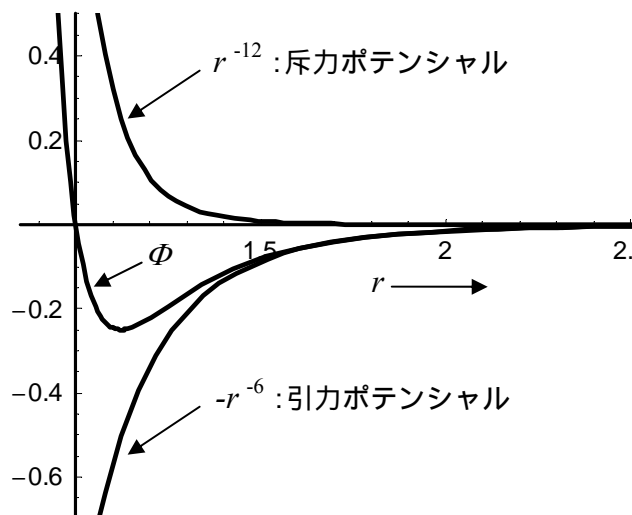


図 4.1  $A=B=1$  として計算した 6-12-レナード・ジョーンズポテンシャル。

## 結晶の力学的性質

原子間結合ポテンシャルを 6-12 レナード-ジョーンズポテンシャルとしよう。

$(\frac{2B}{A})^{\frac{1}{6}} = r_0$  とおくと(4-2)式は

$$\Phi(r) = \frac{B}{r_0^{12}} \left[ -2 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] \quad (4-6)$$

と書き換えられる。いま、N 個の原子からなる fcc 結晶 を考える。全内部エネルギーは

$$U = \frac{N}{2} \sum \Phi_{ij}(r) = \frac{N}{2} \frac{B}{r_0^{12}} \sum_j \left[ -2 \left( \frac{r_0}{p_{ij} r} \right)^6 + \left( \frac{r_0}{p_{ij} r} \right)^{12} \right] \quad (4-7)$$

である。ここで、 $p_{ij}$  は、1つの原子を  $i$  としたとき  $j$  番目の原子までの相対距離を表わす。fcc 結晶では

$$\sum_j \frac{1}{p_{ij}^6} = 14.454, \quad \sum_j \frac{1}{p_{ij}^{12}} = 12.131$$

であることが知られている。(4-7)式の右辺分母の 2 は、原子対についての和を単純に  $N$  倍すると同じ原子対を 2 度勘定するので、1 度のみの勘定にするためである。 $r$  の平衡値は  $U$  が極小となる条件

$$\frac{dU}{dr} = \frac{6NB}{r_0^{12} r} \left[ 14.454 \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 - 12.131 \left( \frac{r_0}{r} \right)^{12} \right] = 0 \quad (4-8)$$

で決まり、

$$\frac{r}{r_0} = \left( \frac{14.454}{12.131} \right)^{-\frac{1}{6}} = 0.97 \quad (4-9)$$

である。このときの  $U(r)$  を凝集エネルギーという。この結晶の体積弾性率(bulk modulus)は

$$b_0 = -V \frac{dP}{dV} = -V \frac{d}{dV} \left( -\frac{dW}{dV} \right) = V \frac{d^2 W}{dV^2} = V \frac{d^2 U}{dV^2} \quad (4-10)$$

で与えられる。ただし  $W$  は圧力  $P$  による仕事である。格子定数  $a$  の fcc 格子では 1 原子当りの体積は  $a^3/4$  であり、最近接原子間距離は  $r = a/\sqrt{2}$  であるから、 $N$  個の原子の結晶の体積は  $V = \frac{Nr^3}{\sqrt{2}} = \frac{Nr_0^3}{\sqrt{2}} \left( \frac{r}{r_0} \right)^3$  である。

この  $V$  を用いると  $U$  は

$$U = -\frac{\beta_1}{V^2} + \frac{\beta_2}{V^4} \quad (4-11)$$

と書き換えることができる。ただし  $\beta_1 = \frac{14.454BN^3}{2r_0^6}$ ,  $\beta_2 = \frac{12.131BN^5}{8}$  である。これより、

$$b_0 = \sqrt{2} \frac{\beta_1^{5/2}}{\beta_2^{3/2}} \quad (4-12)$$

であることが導かれる。明らかに  $b_0$  は  $N$  に依存せず、 $A$  と  $B$  の値だけで決まる。このようにして、原子間結合のポテンシャルエネルギーが決まると結晶の力学的性質も決まる。

## 原子間結合様式

結晶を形成する原子間の結合様式には次のような種類がある。

イオン結合，共有結合，金属結合，水素結合，分子性結合(Van der Waals 結合)

### (a) イオン結合

陽イオン(カチオン: cation)  $A^{+Z}$  と陰イオン(アニオン: anion)  $B^{-Z}$  がイオン結晶  $A^{+Z}B^{-Z}$  をつくる。

1 個の  $A^{+Z}$  または  $B^{-Z}$  イオン当りのクーロンポテンシャルエネルギーが負 ( $< 0$ ) で

$$V_0 = \frac{1}{N} \sum \frac{Z^2 e_i e_j}{r_{ij}} = -\alpha \frac{(Ze)^2}{r_0} \quad (4-13)$$

と表わされる。 $\alpha$  はマードルグ定数 (Madelung constant) で， $r_0$  は最近接 A-B 間距離である。 $\alpha$  は下表のように，それぞれの結晶の型で固有の値をもつ。

結晶型	配位数	$\alpha$
CsCl 型	8	1.7627
NaCl 型	6	1.7476
閃亜鉛鉱(zincblende)型	4	1.6381

配位数 (= 最近接原子の数) が多いほどマードルグ定数が大きい。イオン性の強い(=  $Z$  が大きい)化合物ほど配位数の高い構造のイオン結晶になり易い。

実際の結晶ではこのクーロンエネルギーに反撥のポテンシャルが加わってイオン間距離が決まっている。

### (b) 共有結合

例 : 水素分子  $H_2$  ... 電気陰性度の同じ H 原子が化合。2 個の 1s 電子が He 原子のように 2 個の水素原子核(プロトン)を結合させている。

He より大きい希ガス原子の外殻電子は下記の通り。

$$Ne = 2s^2 2p^6, \quad Ar = 3s^2 3p^6, \quad Kr = 4s^2 3d^{10} 4p^6, \quad Xe = 5s^2 4d^{10} 5p^6$$

・主量子数  $n$  が最大の s, p 軌道に 8 個の電子が入り，他の軌道も閉じている。この状態は大変安定。

s-p 混成軌道を使うと，1 つの結合(ボンド)当り 2 個の外殻電子で，2 次元や 3 次元の結合の安定なネットワークを作ることができる。これを共有結合という。

例： カーボン  $C = 2s^2 2p^2$

グラファイト：3 配位( $sp^2$ )の結合の層状ネットワーク

ダイヤモンド：4 配位( $sp^3$ )の結合の 3 次元ネットワーク

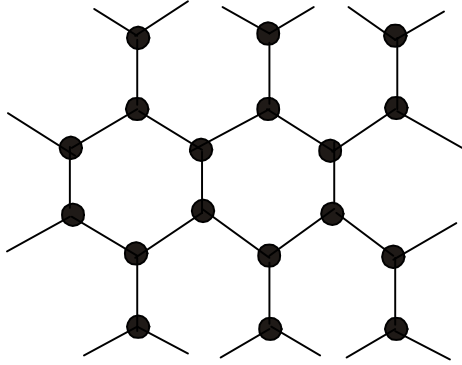


図 4.2 グラファイト(黒鉛)の 1 層の構造

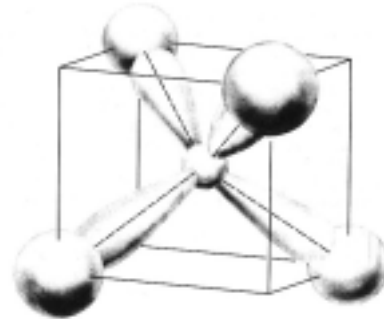


図 4.3 4 配位  $sp^3$  結合

グラファイトの 3 回回転対称の共有結合は  $s$  軌道と  $p$  軌道の存在比が 1:2 の混成軌道からなる。この混成軌道に各原子から 3 個ずつ電子が供給されて、2 個の電子が 1 つの結合を作っている。この結合では  $p$  軌道が隣り合う 2 つの原子から延びて重なり合っており、これを  $\sigma$  結合と呼ぶ。炭素原子が持つもう 1 個の価電子は  $\sigma$  結合に垂直な  $p$  軌道に入って隣り合う原子同士で、分子的な弱い共有結合を形成している。これを  $\pi$  結合と呼ぶ。グラファイトの半金属の性質はこの  $\pi$  結合が切れて電子が層の中で動きやすいことに起因する。一方、ダイヤモンドの 4 配位共有結合は  $s$  軌道と  $p$  軌道の存在比が 1:3 の混成軌道からなっている。各原子から供給された 4 個の価電子はすべてこの強固な  $\sigma$  結合の形成に与っているため、絶縁体(半導体)となる。

原子価の和が 8 となる 2 種類の原子 A と B でも同様の 4 配位共有結合の半導体結晶 AB を作ることができる。しかし一般に、異なる原子は電気陰性度が異なるので、イオン性が生じて上図 4.3 のように電荷分布の偏りが起こる。

共有結合を取り扱う理論の代表的なものが原子価結合論であり、Heitler や London によって進められた。福井謙一がこの考え方をさらに進めてフロンティア軌道理論を打ち立て(1981 年ノーベル化学賞)、化学反応と立体構造を物理的かつ統一的に表現することに成功した。

### (c) 金属結合

最も典型的なものは IA 族(Li, Na, K, Rb, Cs)の結晶である。多くは室温で bcc、低温で hcp となる。

これらの原子の外殻電子は 1 個の  $s$  電子のみである。結晶を作って  $s$  軌道が重なり合っても電子で満たされないため、電子は各原子の  $s$  軌道を伝わって原子間を自由に移動することができる。巨視的にはこの状態は  $M^+$  の金属イオンが規則正しく配置した空間に電子ガス(プラズマ)が閉じ込められているように見える。

電子ガスはクーロン電場を遮蔽する性質を持つのでクーロンエネルギーを求めるのはイオン結合のよう

に容易でない。さらに，IA 族以外の金属は  $p, d$  などの軌道の外殻電子を持ち，これらは原子価結合(共有結合)の性格を持つ。

(d) 水素結合

OH や NH を含む化合物では，X, Y を陰イオンとして，分子の集合体が  $-X \cdots H^+ - Y-$  のように結合して 3 次元のネットワークを作っているものがある。例えば氷では  $O \cdots H^+ - O$  の結合を作って水分子が結びついている。このように，水素が介在して陰性の原子を結びつける様式を水素結合という。一般に O, N, F, Cl など，陰性度の強い原子が X あるいは Y となって水素結合を作り， $H^+ - Y$  だけでなく X と  $H^+$  も静電力によって引きつけ合っている。この結合の特徴は (1) 結合エネルギーがイオン結合や共有結合の 1/10 程度に過ぎないことであり，また，(2)  $X \cdots H^+ - Y$  が直線状であるにもかかわらず，(3)  $H^+$  すなわちプロトンのイオン半径が実質的にゼロであるために，X と Y のイオン半径の和にほとんど等しい値にまで陰イオン間の距離が短くなっていることである。実際，氷の  $O \cdots H^+ - O$  の酸素間距離は 0.28 nm である。生物系に多く含まれていることも水素結合の特徴である。図 4.4 は DNA の場合であり，遺伝情報を担う塩基の対が  $O \cdots H^+ - N$  および  $N \cdots H^+ - N$  という水素結合によって形成されている。

$H^+$  は，それぞれの陰イオンに近い側の二つの位置でのエネルギーの差が大きいときや二つの位置の間のエネルギー障壁が十分高いときは，どちらか決まった位置(上の表式では Y 側位置)でゼロ点振動をしている。しかし，エネルギー差が小さくエネルギー障壁も低いとき  $H^+$  は二つの位置の間でトンネル運動をしたり，あるいは熱的に飛び移ったりしてどちらかに定まった安定位置をもたなくなる。

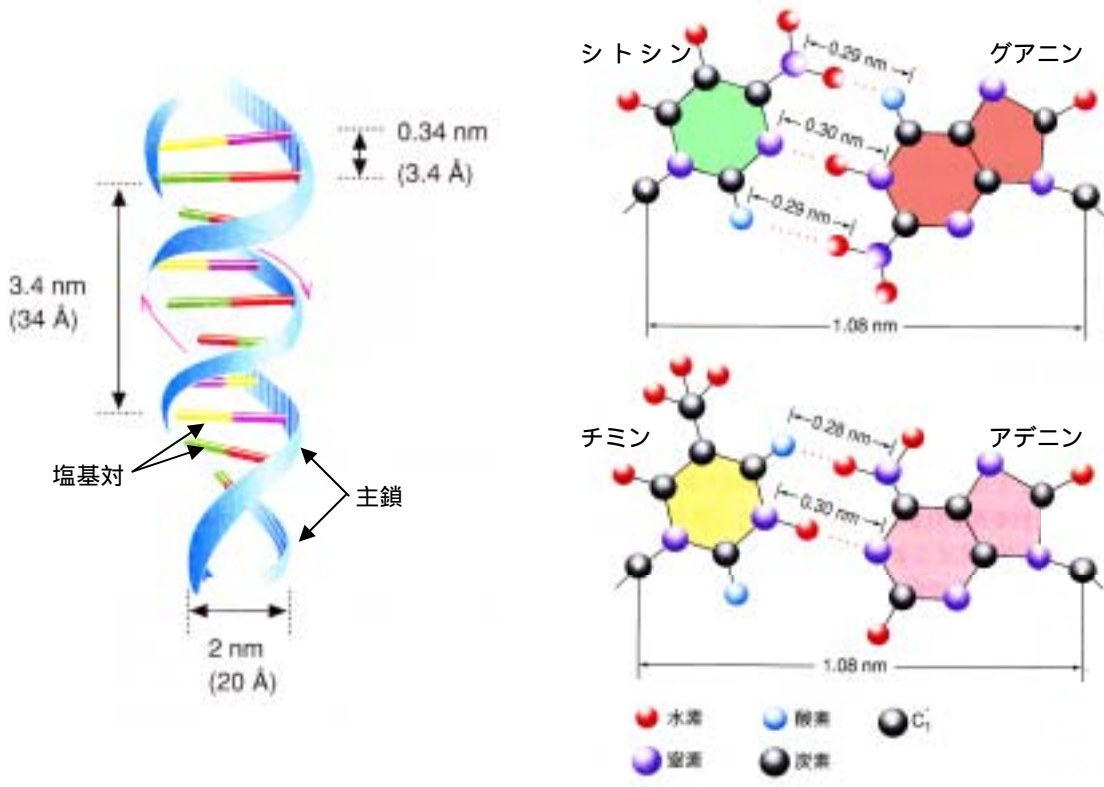


図 4.4 DNA の 2 重らせん構造(左)の中の塩基間の水素結合(右)。

(e) ファン・デル・ワールス(Van der Waals)結合

共有結合の項(b)で述べたように、希ガス原子の外殻電子軌道はすべて電子で満たされている。したがってこれらの原子が凝集しても、共有結合や金属結合が生じない。しかしクーロン相互作用のために各原子の電子の分布がわずかにひずむ。これが引力として作用して結晶化する。この結合をファン・デル・ワールス結合という。またそのポテンシャルをファン・デル・ワールスポテンシャルといい、レナード・ジョーンズポテンシャルがよく適合する。希ガス原子と同じ状況が分子性結晶や層状構造の化合物にも起こる。グラファイトのC原子1個は4個の外殻電子を持っており、そのうち3個が  $sp^2$  混成軌道に入って強い $\sigma$ 結合で層状の結晶構造を作っており、残りの1個は層に垂直な  $p_z$  軌道に入って隣り合うC原子の  $p_z$  軌道同士で $\pi$ 結合を形成している。このように、グラファイトの1つの層は中性の大きな平面分子とみなすことができ、層同士は主として  $p_z$  軌道の $\pi$ 電子の間のファン・デル・ワールス力で結合している。

GaSe などの III-VI 族化合物も図 4.5 のような層状構造を持つ。GaSe は 1 分子当り外殻電子を 9 個持っているがダイヤモンドと同様の  $sp^3$  混成軌道に入っているのはそれらのうち 7 個だけである。残りの 2 個は Se の  $p_z$  軌道に収容されていて、共有結合に関わっていない。これらの  $p_z$  電子がファン・デル・ワールスポテンシャルを生じて層間を結合させている。また TaS<sub>2</sub> などの層状カルコゲナイドは図中の 2 個の金属原子が一体化した構造を持っており、層同士はやはりカルコゲンのファン・デル・ワールス結合で結ばれている。

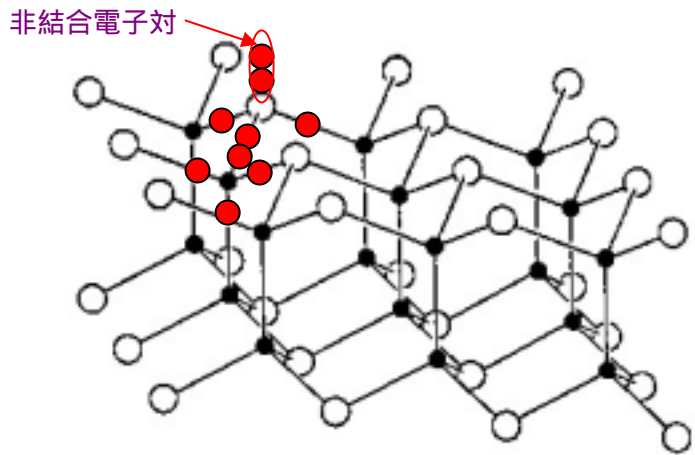


図 4.5 GaSe 型 III-VI 族層状化合物の一層の構造。黒丸が III 族金属原子、白丸がカルコゲン原子を表す。●は価電子を示す。

磁性との関係

各原子軌道の電子は

$$\mu_S = g\mu_B S \tag{4-14}$$

というスピン磁気モーメントを持っている。ここで、 $S$  をスピン角運動量といい、 $g, \mu_B$  はそれぞれ  $g$  値とボーア磁子である。1 個の電子の  $S$  には  $\uparrow$  と  $\downarrow$  の 2 つの状態がある。磁場がないとき、 $\uparrow$  と  $\downarrow$  は 1:1 の割合で存

在するが磁場が加えられると不均衡が生じて磁性を示す。その上、一般に、遷移金属原子の  $d$  軌道の電子ではスピンの間の結合性(相互作用;これを交換相互作用という)が強く、1つの原子の中に複数個の  $d$  電子があると、それらは互いにスピン磁気モーメントの向きを揃えようとする。

また、 $d$  電子は軌道の磁気量子数  $m$  に対応して

$$\mu_L = \gamma m j, \quad m = -2, -1, 0, 1, 2 \quad (4-15)$$

という磁気モーメントを持っている。ここで  $j$  は磁場があるときは磁場の方向、磁場のないときは任意の方向の単位ベクトルである。また、 $\gamma$  を磁気回転比という。パウリの排他律により、1つの原子またはイオンの1つの  $m$  の状態に電子は スピンと スピンの2個ずつ入ることができる。

遷移金属の自由イオンでは、複数個の  $d$  電子があると、スピンを上向きにして、 $m$  の値の大きい方の状態から順に占めていく性質がある。これをフントの規則 (Hund rule) という。しかし遷移金属原子が凝集したり、他の元素と化合して物質を形成したりしたときは軌道の磁気が抑制されて(これを軌道磁気のクエンチングという)、スピンの磁気が主体となる。この場合も1つの原子またはイオンの中では  $d$  電子が複数個あるとそれらのスピンの向きが揃っていることが多い。 $d$  電子のスピンの特長は、物質中で近接した原子同士でも一般に交換相互作用が強いことである。その結果、室温などの高温では熱により乱されて分からない場合が多いが、低温にして熱擾乱を鎮める(原子の揺らぎ運動のエントロピーを下げる)と、結晶全体で原子のスピン磁気モーメントが揃うようになる。その結果、強磁性、反強磁性、フェリ磁性などが現れる。永久磁石は強磁性が特に強くて、室温でも各原子の磁気モーメントが揃っている物質である。

交換相互作用は磁性原子の  $d$  電子どうしで直接起こるよりも、間接的な結合が多くの物質で支配的である。例えば鉄(Fe)の強磁性は伝導帯の  $s$  電子を媒介にした  $s$ - $d$  交換相互作用で起こっており、他方、絶縁体または半導体である酸化物やカルコゲン化物でしばしば見られる反強磁性は、酸素またはカルコゲンイオンの  $s$  または  $p$  軌道を介した、いわゆる超交換(super-exchange)相互作用によって生じている。

演習問題 [4-1] イオン性の強い(=  $Z$  が大きい)化合物ほど配位数の高い構造のイオン結晶になり易いことを説明せよ。

演習問題 [4-2] ベンゼン環  $C_6H_6$  の  $\sigma$  結合と  $\pi$  結合を図で説明せよ。

演習問題 [4-3] グラファイトの  $\pi$  結合を図 4.2 に描け。



## §5. 有効質量近似，自由電子ガスモデル

### 化学結合性と電子帯

第3章で述べたブロッホの定理によれば，1つの電子帯を作っている電子状態はどの波動ベクトル  $k$  についても

$$\psi_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (5-1)$$

という波動関数で表すことができる．ここで  $u_k(x)$  は結晶格子と同じ周期性を持つ，原子軌道関数の組み合わせである．イオン結晶では原子軌道間の混成が少ないので1つの電子帯は  $k$  に依存しない1つの組み合わせで  $u_k(x)$  の概容が与えられるが，原子軌道間の混成が強い半導体や金属では  $u_k(x)$  は  $k$  によって大きく変わる．第4章で考察した化学結合描像は価電子帯全体を第1ブリルアンゾーンの中で積分したものと云える．

図5.1に擬1次元白金錯体の結晶構造の模式図を，図5.2に電子帯構造と各電子帯の主成分の原子軌道を示す．この物質ではPtの平均原子価は+3価であるが，ハロゲンイオンが図5.1のように2量化しているので格子の周期が2倍になり，その結果，図5.2のようにブリルアンゾーンのサイズが半分になる．

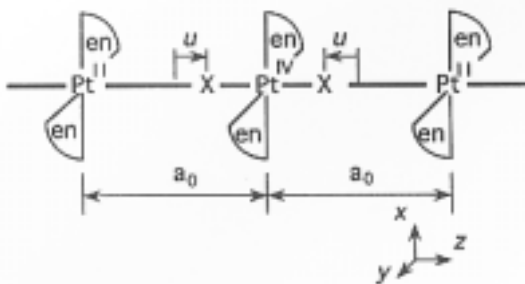


図5.1 擬1次元白金錯体の鎖構造の模式図．enとXはそれぞれ，エチレンジアミン分子とハロゲンイオンを表す．

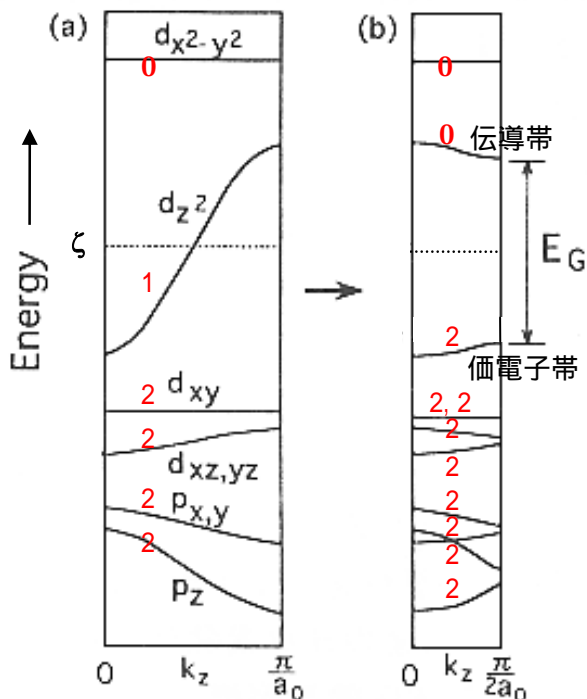


図5.2 擬1次元白金錯体におけるハロゲンイオンの2量化による電子構造の変化．dとpはそれぞれPtとハロゲンイオンのd-, p-原子軌道を表す． $\zeta$ はフェルミ準位である．また，赤数字は各電子帯の1つの  $k$  の状態を占める平均の価電子数を表す．

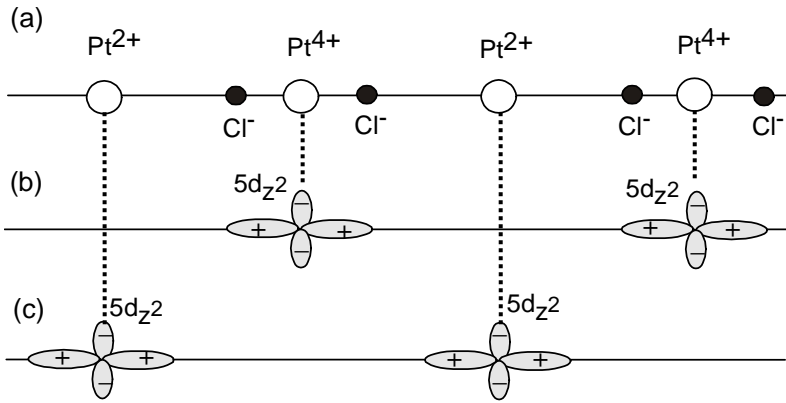


図 5.3 擬一次元白金錯体の原子価配列と伝導帯と価電子帯の原子軌道関数．(a) は原子価の配列を示す．(b)，(c)はそれぞれ，伝導帯と価電子帯の電子の 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の周期配列である．

ハロゲンイオンが 2 量化していなければ Pt<sup>3+</sup>の 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の伝導帯を電子が半分しか占めないの  
 で図 5.2(a)のバンド構造のような金属となっていたはずであるが 2 量化したために Pt<sup>3+</sup>が Pt<sup>4+</sup>と Pt<sup>2+</sup>  
 に分かれて，イオン結晶的になっている．このとき Pt<sup>4+</sup>の 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道が空になり，Pt<sup>2+</sup>の 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道を 2  
 個の電子が占める．原子軌道関数自体は事実上同じであるが，Cl<sup>-</sup>イオンと電子とのクーロン反発の強  
 さが異なるために，Pt<sup>4+</sup>と Pt<sup>2+</sup>で 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道の電子のエネルギーが異なる．その結果，エネルギーギャ  
 ップが生じて図 5.2(b) のバンド構造のように，Pt<sup>4+</sup>の 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道を伝導帯とし，Pt<sup>2+</sup>の 5d<sub>z<sup>2</sup></sub> 軌道を価電  
 子帯とした半導体となっている．

伝導帯でも価電子帯でも，それぞれの電子帯の周期原子軌道に重なりがあるので，電子や正孔は  
 結合軸の上を移動することができる．軌道の重なりが大きいほど電子は移動しやすい．つまり，次章  
 で述べる，有効質量が小さい．

### 波動性と粒子性の 2 面性 = 相補性原理

ド・ブロイ(de Broglie) の関係より，プランク定数を  $h$  として，波動の運動量が

$$\boxed{p = \hbar k, \quad \frac{h}{2\pi} \equiv \hbar} \quad (5-2)$$

である．このように，波動ベクトルが  $k$  の波動は運動量が  $p$  の粒子とみなすことができる．

固体における電子帯の分散関係を見ると， $k$  の特定の領域においてよい近似で

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (k - k_0)^2 + \text{定数} \quad (5-3)$$

と，下に凸の放物線で表せる場合が多い．この近似は古典力学において質点の質量を  $m$  としたとき，運動工

エネルギーが

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (5-4)$$

で与えられることと対応している。しかし  $m^*$  はそれぞれの電子帯の電子についての実効的な質量を表すので、一般に、電子の静止質量 ( $m_0 = 9.11 \times 10^{-31}$  kg) に等しくない。そこで  $m^*$  を有効質量 (effective mass) と呼ぶ。

### 正孔 (hole) の概念

$E(k)$  が下に凸なら  $m^* > 0$  であるが上に凸なら  $m^* < 0$  である。 $m^* < 0$  の状況は擬 1 次元白金錯体のバンド構造でもそうであるが、充满した価電子帯の頂上付近でしばしば起こる。価電子帯の場合、物性で重要な働きをするのは価電子帯から電子が抜けた状態であり、これを正孔という。正孔は電子と正反対の方向に動くので、正孔の有効質量を  $m_h^*$  とすると、 $m^* < 0$  のとき

$$m_h^* = -m^* > 0$$

であるから、粒子描像と矛盾しない。

### 等エネルギー面

結晶自体の異方性とは無関係に、一般に有効質量は異方的である。すなわち主軸と原点を適切に選ぶと

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left( \frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} \right) \quad (5-5)$$

と表すことができる。いま  $E(\mathbf{k}) = E$  という 1 つのエネルギーを決めると、このエネルギーを持つ電子の  $k$  は

$$\frac{k_x^2}{m_x^*} + \frac{k_y^2}{m_y^*} + \frac{k_z^2}{m_z^*} = \frac{2}{\hbar^2} E \quad (5-6)$$

という楕円体の表面の上にある。

固体電子論では電子の化学ポテンシャルをフェルミ準位 (またはフェルミレベル) と呼ぶ。金属や縮退半導体 (電子または正孔の密度が金属とみなせる程高くなった半導体) ではフェルミ準位まで電子が電子帯を占拠している。このフェルミ準位での等エネルギー面をフェルミ面という。また、運動エネルギーが 0 の位置からフェルミ準位までのエネルギー量  $E_F$  をフェルミエネルギーと呼ぶ。縮退半導体ではほとんどの場合フェルミ面は (5-6) 式で  $E = E_F$  としたときの閉じた楕円体となるが、金属ではフェルミ面の動径が大きく、また閉曲面とはならず複雑な開曲面になる場合が多い。図 5.4 に 1 例として銅結晶のフェルミ面を示す。

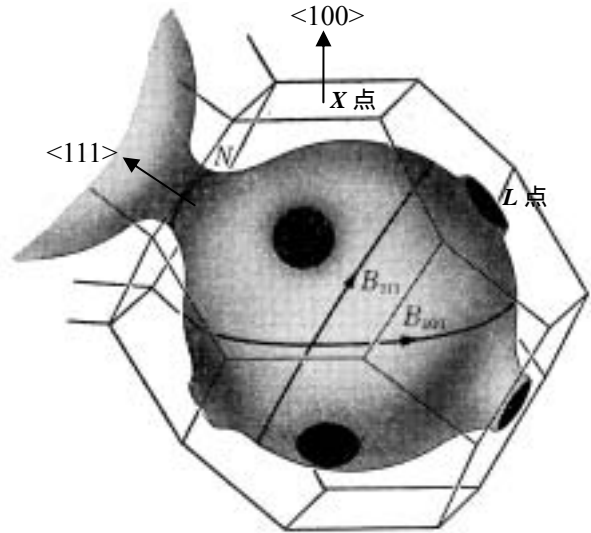


図 5.4 ピパードにより得られた銅のフェルミ面．銅結晶は fcc 構造をもつので第 1 ブリルアンゾーンは 1 章で導いたように 14 面体である．フェルミ面は  $\Gamma$  点を中心とした球面に近いが，ゾーンのすべての L 点の周りで細い首を形成して連結している．

### 状態密度

図 5.5 に示されるように，一辺の長さが  $L$  の立方体の結晶では，量子化した  $k$  空間の体積要素は

$$V_q = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad (5-7)$$

である．半径が  $|k|=k$  で厚さが  $dk$  の球殻の体積は  $4\pi k^2 dk$  であり，また，§3 で述べたパウリの排他律により，量子化した 1 つの  $k$  の状態に電子は 2 個入ることができるから，この球殻の中に入り得る電子の個数  $dN$  は

$$dN = \left(\frac{2}{V_q}\right) 4\pi k^2 dk \quad (5-8)$$

に等しい．有効質量が等方的であればエネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^*} k^2 \quad (5-9)$$

に等しいので，変数を  $k$  から  $E$  に変換すると

$$k^2 dk = \frac{1}{2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \quad (5-10)$$

が成り立つ．これより，

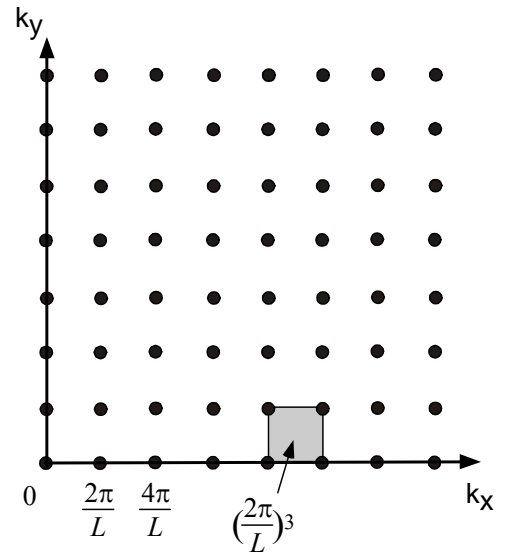


図 5.5 立方体結晶における，量子化した  $k$  空間の体積要素．

$$\begin{aligned}
dN &= \frac{4\pi}{V_q} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \\
&= \frac{L^3}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} dE \\
&= L^3 D(E) dE
\end{aligned}
\tag{5-11}$$

となる。これは変数を  $k$  からエネルギー  $E$  に変換したとき、 $E$  と  $E+dE$  の間の状態を取り得る電子の個数を表している。ここで  $D(E)$  は

$$D(E) = \frac{1}{L^3} \frac{dN}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}
\tag{5-12}$$

である。これよりわかるように、 $D(E)$  は単位体積の結晶において単位エネルギー当り存在し得る電子の数を表し、

$$D(E) \equiv \frac{dn(E)}{dE}, \text{ ただし } n \text{ は電子密度}
\tag{5-13}$$

と定義される。この  $D(E)$  を状態密度(density of states)という。明らかにこの定義は有効質量近似の枠組みを越えて、どのようなバンド構造にも適用できる。また、上の結果は有効質量近似において  $m^*$  に異方性がある場合にも容易に拡張することができる。その場合にも  $D(E) \propto \sqrt{E}$  であることに変わりはない。

状態密度が試料物体の体積に依存しないことは注目に値する。なぜなら、物質の固有の物性のほとんどが電子によって生み出されており、状態密度が体積に依存しないことは、体積はもとより、材質の巨視的な形状にも物性が影響されないことを保証しているからである。

この講義では、特に断らない限り、以後は単位体積の物質を扱う。また、(5-5)式の分散関係で表わされるように、個々の電子を異方的な有効質量をもった自由な荷電粒子とみなして取り扱うことにする。この観点を自由電子ガスモデルと呼ぶ。

## 電子密度と分布関数

電子密度が  $n$  の金属において、エネルギーが 0 から  $E_F$  まで電子帯に電子を詰めていくと、(5-13)式より

$$\int_0^{E_F} D(E) dE = n
\tag{5-14}$$

である。フェルミエネルギー  $E_F$  の値は物質に依存しておよそ 2 eV から 15 eV 程度まで亘っており、多くの金属で 5 eV から 10 eV の範囲内にある。

ところで、この方法では電子の詰め方は一義的に決まるので、エントロピーを考えると、ボルツマンの原理（「現代技術の物理学」p.75, (6.5.1)式を参照）より、

$$S = 0$$

である。しかし、温度  $T$  が  $0\text{ K}$  でない限りこの詰め方は自由エネルギー

$$G = U + PV - TS$$

を極小にしないので、実際にはこのようなことは起こらない。現実の  $T \neq 0$  では、 $U$  が上がるが  $-TS$  がそれ以上に下がった、 $S \neq 0$  の状態が実現する。つまり  $E_F$  より下の状態の電子が部分的に抜けて  $E_F$  より上の状態に移った方が自由エネルギーを下げるわけである。このような電子の分布のぼやけはフェルミ統計で与えられ、 $E$  というエネルギーの状態に電子が存在する確率として、

$$f_e(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (5-15)$$

という分布関数で表される。  $T = 0\text{ K}$  のとき

$$f_e = 1, \quad E < E_F$$

$$f_e = 0, \quad E > E_F$$

である。この分布関数をフェルミ分布関数という。(5-15)式より、温度が高いほどエントロピーの増大を助長するので、分布のぼやけが大きいことがわかる。この様子が図 5.6 に示されている。このようにして、あるエネルギー  $E_1$  から、より高いあるエネルギー  $E_2$  までの範囲のエネルギーを持った電子の密度を  $n_{12}$  とすると、 $n_{12}$  は

$$n_{12} = \int_{E_1}^{E_2} f_e(E) D(E) dE \quad (5-16)$$

となる。図 5.7 に  $f_e(E)D(E)$  の  $E$  依存性を図示した。

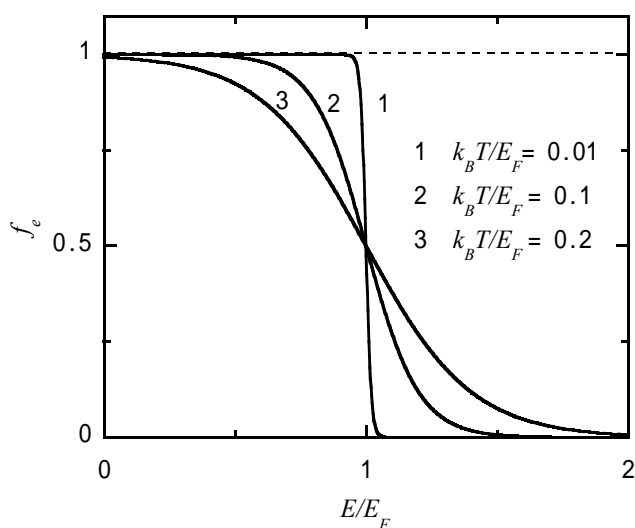


図 5.6 いろいろな温度でのフェルミ分布関数

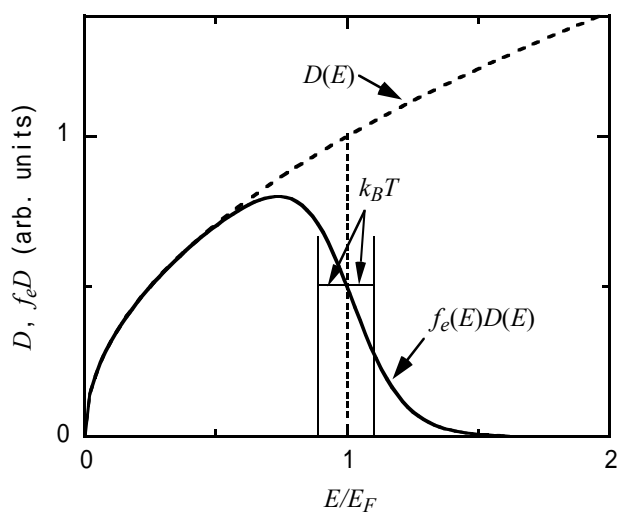


図 5.7 自由電子の状態密度と  $k_B T = 0.1 E_F$  の温度でのフェルミ分布

上述した  $E_F$  の値から分かるように,  $T = 300 \text{ K}$  程度またはそれ以下の温度で通常の金属では  $k_B T \ll E_F$  である. このようなとき,  $E_F$  の近傍で電子の状態数と状態密度が特段急激に変化していなければ, 変化の形状に拘らず, 電子密度  $n$  と(5-13)式の  $D(E)$  および  $n(E)$  の間に

$$n = \int_0^{\infty} D(E) f_e(E) dE = n(E_F) - n(0) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_F} \quad (5-17)$$

という関係がよい近似で成り立つ (例えば F. J. Blatt, *Physics of Electronic Conduction in Solids*, (McGraw-Hill, New York, 1968) の 3 章を参照のこと). したがって電子帯の分散が下に凸の放物線形になっている自由電子ガスモデルでは,

$$n = \frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8} \left( \frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (5-18)$$

となる.  $D(E)$  が定数でないため, 温度が変わると  $n$  を一定に保つために  $E_F$  が変化して  $n(E_F)$  が変ることがこれらの結果より分かる. いま, 絶対零度  $T = 0 \text{ K}$  でのフェルミエネルギーを  $E_{F0}$  と表せば,  $T \neq 0 \text{ K}$  での  $E_F$  は一般に

$$E_F = E_{F0} - \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{D(E_{F0})} \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_{F0}} \quad (5-19)$$

により与えられることが(5-17)式より導かれる. 温度が高くなると,  $E_F$  より低いエネルギーを持っていた電子の一部がエネルギーの高い状態に励起されるが, 自由電子ガスモデルでは  $D(E)$  が  $\sqrt{E}$  に比例してエネルギーが高いほど大きいので, 電子数が一定という条件ではフェルミエネルギーが下がる. その結果, 自由電子ガスモデルでは

$$E_F = E_{F0} \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{k_B T}{E_{F0}} \right)^2 \right] \quad (5-20)$$

となる. ここで

$$E_{F0} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left( \frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (5-21)$$

である. このように, エネルギー分布がフェルミ統計に従うことが固体電子の大きな特徴である. したがって自由電子ガスモデルでは個々の電子を, 異方的な有効質量をもち, かつフェルミ統計に従う自由な荷電粒子とみなす. 金属電子がこのような自由電子ガスの性格を備えているために, 金属のいろいろな電子物性がフェルミレベルの近傍の電子の性質によって決まることになる. 次章でいくつかの具体的な例について考察する.

## フェルミ分布関数

ここで、フェルミ分布関数  $f(E)$  を導出しておこう。そのために、音子のときと同様に、第1ブリルアンゾーンの中の1つの  $k$  の廻りの狭い範囲で、事実上同じエネルギーをもつとみなすことのできる電子の集合を考える。その範囲を第1ブリルアンゾーンの体積の  $1/1000$  としてもその中にある状態の数は  $10^{19} \sim 10^{20}$  という多さである。いま、この状態の数を  $N$  とする。固体中の電子はパウリの排他律で支配され、1つの状態に スピンと スピンの電子はどちらも最大1個しか収容されない。また、磁場が存在しない限り スピンと スピンの電子の数は等しい。したがって、磁場が存在せず、電子の総数が  $2M$  個のとき、熱力学的重率は スピンと スピンのどちらの電子に対しても、番号の付いた  $N$  個の容器から無差別に  $M$  個を選ぶ方法の数に等しい。そうすると、電子全体の熱力学的重率は

$$W = W_{\uparrow}W_{\downarrow} = ({}_N C_M)^2 = \left(\frac{N!}{M!(N-M)!}\right)^2 \quad (5-22)$$

である。 $N$  が極めて大きい数であるから、 $N-M$  も  $N$  よりは小さいが極めて大きい数とみなしてよい。そうすると、ボルツマンの原理よりエントロピーが

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = 2k_B [\ln N! - \ln M! - \ln(N-M)!] \\ &\cong 2k_B [N \ln N - M \ln M - (N-M) \ln(N-M)] \end{aligned} \quad (5-23)$$

で与えられる。一方、考えている  $k$  の状態のエネルギーを  $E$  とすると、電子の内部エネルギーは

$$U = U_{\uparrow} + U_{\downarrow} = 2M(E - E_F) \quad (5-24)$$

である。したがってクラウジウスの関係式と熱力学第1法則より

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dQ} = \frac{dS}{dU} = \frac{dS}{2(E - E_F)dM} \quad (5-25)$$

が成り立ち、上で求めた  $S$  と  $M$  の関係より直ちに

$$\frac{M}{N} = f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (5-26)$$

が導かれる。これがフェルミ分布である。

これに対して、調和振動子(音子)や光子はボース・アインシュタイン統計にしたがい(「現代技術の物理学」6.7節を参照せよ)、本ノート p.14 でも述べたように、分布関数が

$$\frac{M}{N} = n_B(E) = \frac{1}{e^{\frac{E}{k_B T}} - 1}$$

である。ボース粒子では化学ポテンシャルが 0 であり、また、1つの状態に収容される粒子の数に制限がな



いために，このように，フェルミ粒子と違った分布関数となる．

演習問題[5.1] (5-17)式より(5-18)式を導け．

演習問題[5.2] (5-17)式より(5-19)式を導け．

演習問題[5.3] (5-23)式よりフェルミ分布関数(5-24)式を導け．

演習問題[5.4] (a) フェルミ分布関数を  $f_e$  とし， $E$  が 0 から始まる正の値をもつとして， $\frac{k_B T}{E_F} \ll 1$  ではよ

い近似で， $\int_0^{E_F} (1 - f_e) dE = \int_{E_F}^{\infty} f_e dE$  であることを示せ．

(b) 上の(a)の物理的意味を簡単に述べよ．

## §6. 金属電子の熱・電気的性質

### 熱電効果

フェルミエネルギーの温度変化は小さいので多くの場合無視できるが、熱電効果においてその影響が直接的に現れる。いま、自由電子ガスモデルの成り立つ1本の金属線の両端を異なる温度  $T_1, T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) に保つとしよう。そうすると、(5-18)式で見たように、温度の高い  $T_1$  端の方が  $T_2$  端よりもフェルミエネルギー  $E_F$  が低くなる。つまり  $T_1$  端の方が  $T_2$  端よりも化学ポテンシャルが低くなるので、 $T_2$  端から  $T_1$  端に向けて電子が流れる。一方、次の電子比熱の項で述べるように、電子の運動エネルギーが  $T_1$  端の方が高いので、 $T_1$  端から  $T_2$  端に向けて電子の拡散が起こる。両端が短絡されていなければこれらの対向電子流がキャンセルし合って正味の電流は流れない。しかし化学ポテンシャルの高低差があるために、 $T_1$  端を正(+),  $T_2$  端を負(-)とする起電力が生じている。このように、温度差により起電力が発生する現象をゼーベック効果(Seebeck effect)という。この熱起電力は、

$$\frac{T_1 + T_2}{2} = T \quad (6-1)$$

として、 $T_1 - T_2 \ll T$  ならば、どんな金属でも、よい近似で

$$V = (T_1 - T_2)S(T) \quad (6-2)$$

と与えられる。 $S$  を絶対熱電能という。 $T_1$  端と  $T_2$  端でのフェルミエネルギーをそれぞれ  $E_{F1}, E_{F2}$  と書くと

$$V = \frac{E_{F2} - E_{F1}}{|e|} \quad (6-3)$$

である。2つの対向電子流がバランスし合って流れる結果、(6-3)式右辺分子の  $E_{F2} - E_{F1}$  は金属線に温度勾配をつけないときの  $E_F$  の温度差、 $E_F(T_2) - E_F(T_1)$ 、からずれるが、大きさの程度はそれほど変わらない。そこで、§5.で述べた自由電子ガスモデルにおける  $E_F$  の温度差で  $S(T)$  を見積もれば、(5-20)式と(6-2)、(6-3)式より

$$S(T) = \frac{\pi^2}{6|e|E_{F0}} k_B^2 T \quad (6-4)$$

である。いま、 $E_{F0} = 5 \text{ eV}$  として(6-4)式に代入すれば、 $T_1 \approx T_2 \approx 300 \text{ K}$  で  $S \approx 1 \times 10^{-6} \text{ V/K}$  となる。図 6.1 はいろいろな金属で実測された  $S$  の温度依存性である。Cu( $E_F = 7.0 \text{ eV}$ )、Ag( $E_F = 5.5 \text{ eV}$ )、Au( $E_F = 5.5 \text{ eV}$ )では(6-4)式から予見されるように  $S$  は温度上昇とともに増大していき、300 K で  $S = 1.5 \sim 2 \times 10^{-6} \text{ V/K}$  となっている。

しかし、以下に述べる熱電対としてよく用いられる、銅-コンスタンタンとアルメル-クロメルでは室温でどちらも2つの線材の絶対熱電能の差(ゼーベック係数)が  $S_{AB} \approx 4 \times 10^{-5} \text{ V/K}$  であり (1年実践ものづくり、2年材料科学実験 I)、金、銀、銅の  $S$  より1桁以上大きい。コンスタンタンは  $\text{Ni}_{45}\text{Cu}_{55}$  の合金であるが、この線材ではフェルミレベルに  $d$  電子が強く関与しており、その結果、フェルミレベルの上下で電子の状態密度  $D(E)$  が自由電子ガスモデルの  $\sqrt{E}$  依存性よりもはるかに大きく変化しているため、(5-19)式より示唆されるように、大きな値の  $S$  が現れる。図 6.1 に示された Pt や Pd などのように室温で  $S < 0$  の金属さえある。しかも絶対値が  $1 \times 10^{-6} \text{ V/K}$  を大きく越える。見方を変えれば、そのように電子の状態密度が特異的な金属が熱電対

として都合がよい。

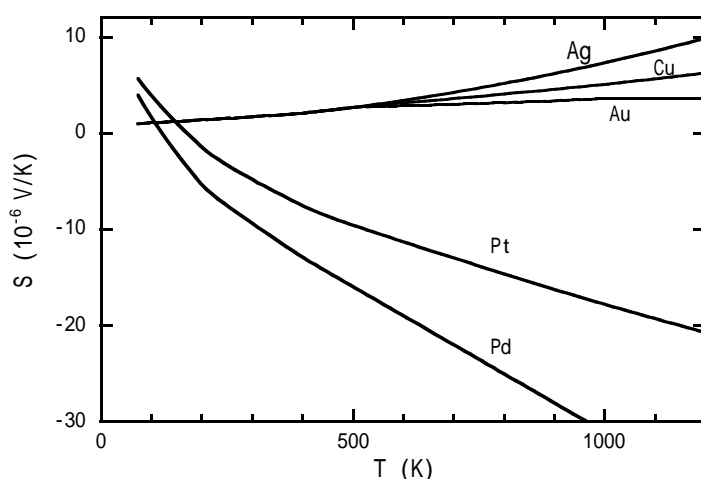


図 6.1 いろいろな金属の絶対熱電能の温度依存性。

ゼーベック効果を利用して，仮想的に短時間の間  $T_1$  端と  $T_2$  端を導通させて一定個数の電子だけ  $T_2$  端から  $T_1$  端に移したとしよう．そうすると金属線の中では両端の電子密度を等しく保つよう，電子が  $T_1$  側から  $T_2$  側に向けて全体に少し動く．このとき，金属線の中で変位した電子については変位距離が極めて短いので温度がほとんど変わらないが，外部導線を通して移動した電子は温度差の分だけ  $T_1$  端を冷やす．これは電子が外部導線に仕事をして内部エネルギーを失うことを意味する．したがって電力を取り出し続けるためには両端に温度差を与え続けなければならない．

実際に熱起電力または電力を得るためには， $S$  の値の異なったもう 1 つの金属線を接続しなければならない．このとき熱起電力として現れるのは 2 つの金属線の熱起電力の差である．したがって，どちらの金属線で電圧を測定するかで起電力の極性が変わる．いま 2 つの金属線を  $A, B$  としよう．図 6.2 のように金属線  $B$  を分割してリード線とし，2 つの電極を同じ温度に保つ．高温側(図では電極 1)を+極，低温側(図では電極 2)を-極にして電圧計に接続すると，起電力は

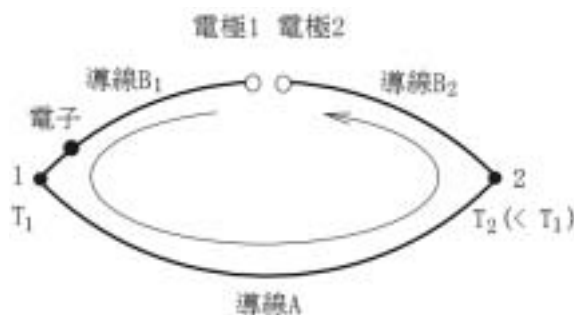


図 6.2 熱電対

$$V = (T_1 - T_2)(S_A - S_B) \quad (6-5)$$

である． $S_A - S_B \equiv S_{AB}$  をゼーベック係数と呼び，このように熱起電力を得るために 2 種類の金属線を連結したものを熱電対と呼ぶ． $S_{AB} > 0$  では  $V > 0$  であるが  $S_{BA} = -S_{AB}$  であり，また  $S_{AB} < 0$  で  $V < 0$  となる．

次に，この熱電対の電極に電池を接続して，図 6.2 に描いたように電子を周回させるとしよう．金属線  $A, B$  の連結点を通ると  $E_F$  が変わるのでフェルミ速度  $v_F = \sqrt{2E_F / m^*}$  が変わり，そのためにエントロピーが変化する．したがって，2 つの連結点で吸発熱が生じる．これをペルティエ効果といい，吸発熱量をペルテ

ィエ熱という。電子は連結点 1 で導線 B から A へ、連結点 2 で導線 A から B へ移るのでエントロピーの変化量は 2 つの連結点で絶対値が等しく符号が逆である。したがって、1 つの連結点で吸熱が起これば、片方で発熱が起こる。いま連結点 1, 2 での電子 1 個のエントロピーの変化量を  $\Delta_1, \Delta_2$  と書けば、クラウジウスの関係式より、それぞれの連結点でのペルティエ熱は電子 1 個当たり

$$Q_{1,2} = T_{1,2} \Delta_{1,2}, \text{ ただし } \Delta_2 = -\Delta_1 \quad (6-6)$$

である。吸発熱が起きる頻度は流す電流に比例するので、結局、単位時間当たりの吸発熱量は温度と電流に比例する。このようなペルティエ効果の吸熱作用は電子冷却に使われる。与えられた電流での冷却効率は一ベック効果の熱起電力と同様、基本的に、使用する金属線材のフェルミエネルギーの差で決まる。

### 金属の電子比熱

温度が上がるとフェルミエネルギーの下から上の状態に電子が熱励起される割合が増す。これは温度の上昇とともに電子の運動エネルギー、すなわち内部エネルギーが増加することを意味している。前出の図 5.7 より、温度が  $T$  のときフェルミエネルギーから  $k_B T$  程度下の電子が  $k_B T$  程度フェルミエネルギーの上に熱励起されるので、電子 1 個当たりの内部エネルギーの増加分は  $2k_B T$  程度であることがわかる。また、この熱励起に関する電子の密度は  $k_B T D(E_F)/2$  の程度である。すなわち、温度  $T$  での内部エネルギーは

$$U(T) = U(0) + k_B^2 T^2 D(E_F) \quad (6-7)$$

の程度である。したがって単位体積当りの熱容量、すなわち比熱、は近似的に

$$C_v = \frac{\partial U(T)}{\partial T} \approx 2k_B^2 T D(E_F) \quad (6-8)$$

と見積もられる。これより、 $C_v$  は温度とともに増大し、その係数はフェルミエネルギーでの状態密度に比例することが予想される。

正確に比熱を求めるには、フェルミエネルギーを基準にして

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \int_0^\infty (E - E_F) D(E) f_e(E) dE = \int_0^\infty (E - E_F) D(E) \frac{\partial f_e(E)}{\partial T} dE$$

を計算すればよい。そうすると、 $k_B T \ll E_F$  の温度ではよい近似で

$$C_v = D(E_F) \int_0^\infty (E - E_F) \frac{\partial f_e(E)}{\partial T} dE = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T D(E_F) \quad (6-9)$$

$$(\text{なぜなら, } \int_0^\infty (E - E_F) \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE = 0, \int_0^\infty (E - E_F)^2 \frac{\partial f_e(E)}{\partial E} dE = -\frac{\pi^2}{3} (k_B T)^2)$$

と求まる。数値係数の  $\pi^2/3 \approx 3$  を 2 と過少評価している以外は、直感的な概算が正しいことが証明される。

いま、自由電子ガスモデルにおいてエネルギーが 0 から  $E$  の状態まで電子が詰まっているものとしてそれらの電子の密度を  $n_E$  と書くと、 $n_E$  と状態密度  $D(E)$  との間に

$$n_E = \frac{2}{3} ED(E) \quad (6-10)$$

という関係のあることが  $D(E)$  の積分より容易に導かれる。これより、

$$D(E_{F0}) = \frac{3}{2} \frac{n}{E_{F0}} \equiv \frac{3}{2} \frac{n}{k_B T_F} \quad (6-11)$$

であることが分かる。ここで  $T_F \equiv E_{F0} / k_B$  はフェルミ温度である。この  $D(E_{F0})$  を(6-9)式に用いると、

$$C_v = \frac{\pi^2 k_B}{2} \frac{T}{T_F} n \quad (6-12)$$

と書き換えることが出来る。これより、

$$\frac{C_v}{T} = \frac{\pi^2 k_B}{2} \frac{n}{T_F} = \text{一定} \quad (6-13)$$

であることが導かれる。一方、理想気体では

$$C_v = \frac{3}{2} nk_B$$

であることをわれわれは知っている。つまり密度  $n$  が等しければ、室温で金属電子の比熱は理想気体の  $\pi T / T_F \sim 1/100$  程度でしかない。低温では一層小さくなる。これは理想気体の原子が 1 つの運動エネルギーをもつ確率に制限がないのに対して、金属電子がフェルミ分布に従う粒子であるということから来る根本的な違いである。実際、金属の比熱を測定すると、19 頁の図 2.5 に示した Ag の例のように、音子の寄与がほとんどなくなった極低温でも、電子による一定の値の  $C_v / T$  が観測される。

### 電気伝導

-x 方向に電場  $E_x$  が加えられた金属の電気伝導を考えよう。電子の運動量は  $m^* v = p = \hbar k$  であり、フェルミ球内で任意に選んだ  $k = k'$  の電子について

$$\frac{dk_x}{dt} = \frac{eE_x}{\hbar} - \frac{k_x - k'}{\tau} \quad (6-14)$$

であるから、定常状態では

$$k_x = k' + \frac{\tau eE_x}{\hbar} \quad (6-15)$$

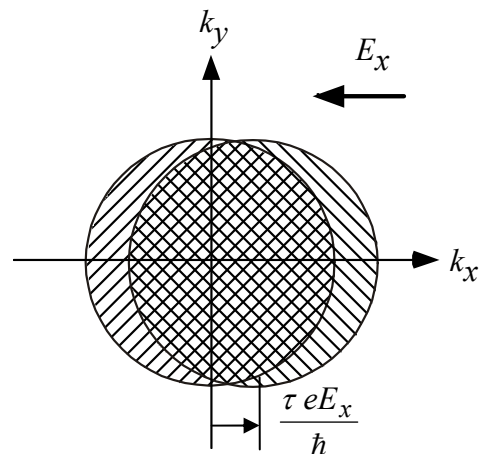


図 6.3 電界によるフェルミ球の変位。

となる。このように、電場があるとフェルミ球が図 6.3 のように  $k$  空間の中で電場と逆の方向に一定距離だけ移動する。しかしフェルミ球内のすべての電子について平均すると、

$$\langle k' \rangle = 0$$

だから、

$$\langle k_x \rangle = \frac{\tau e E_x}{\hbar} \quad (6-16)$$

である。したがって、電流密度は

$$J_x = nev_x = \frac{\hbar ne}{m^*} \langle k_x \rangle = \frac{ne^2 \tau}{m^*} E_x \quad (6-17)$$

で与えられる。つまり、電流はフェルミ球の表面近くにあつて、図 6.3 の左の一重斜線の部分から右の一重斜線の部分に移動した電子で与えられるのであるが、このとき、フェルミ球内のすべての電子が一様に

$$v_x = \frac{e\tau}{m^*} E_x = \mu E_x \quad (6-18)$$

の速度  $v_x$  で  $x$  方向に動いているとみなしてよいことを(6-17)式は物語っている。  $\mu$  は易動度(mobility) [ $\text{m}^2/\text{Vs}$ ] である。 $\mu$  は  $\tau$  に比例し、電子が受ける散乱の頻度が高いほど  $\tau$  は小さいので、純度、格子欠陥、格子不整の度合いなどに強く依存する。電気伝導度は

$$\sigma \equiv \frac{J_x}{E_x} = ne\mu \quad [\text{S/m}] \quad (6-19)$$

であり、比抵抗はその逆数

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad [\Omega\text{m}] \quad (6-20)$$

で与えられる。 $\tau$  が温度によって変化するので  $\sigma, \rho$  も温度によって変化する。金属の場合は  $n$  が一定なので  $\sigma, \rho$  の温度変化は  $\tau$  の温度変化を反映する。

高純度の単元素金属で格子歪も少なければ  $\tau$  は格子振動(主として音響フォノン)による散乱で支配される。当然温度が高い程、散乱確率が増大するので  $\tau$  が小さくなる。比熱のときと同様に格子振動をデバイモデルで取り扱おうと、

$$\rho(T) = C \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \quad (6-21)$$

となることが理論的に導かれる。これをブロッホ - グリュナイゼン公式 (Bloch - Grüneisen formula) という。ここで  $C$  は定数で  $\Theta_D$  はデバイ温度である。これより、

$$\text{低温で } \rho \propto T^5, \text{ 高温で } \rho \propto T$$

(6-22)

となることが予想され、実際、図 6.4 に示すように、電気抵抗が温度の上昇につれて高くなるという多くの金属の実験データをよく説明する。ただし、合金など、不純物や格子欠陥が存在すると、極低温でも  $\rho$  は 0 とならず、一般に

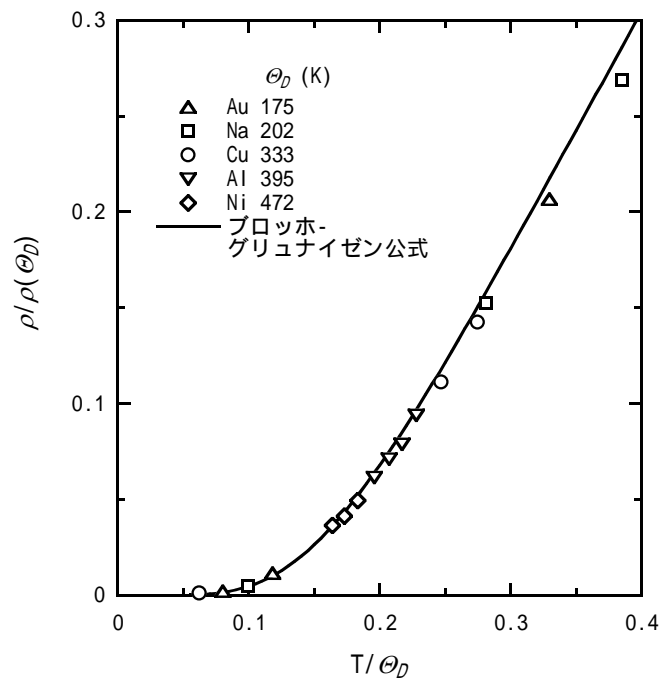
$$\rho = \rho_0 + aT^\gamma, \quad \gamma > 1$$

(6-23)

のように変化する。  $\rho_0$  を残留抵抗(residual resistivity)という。

図 6.4 いろいろな単元素金属における比抵抗の温度依存性。記号は J. Bardeen: J. Appl. Phys. vol.11, pp.88-111 (1940) による実験データであり、実線は式(6-21)の理論曲線である。

なお、本図の理論曲線は筆者が計算したものであるが、上の Bardeen の論文には  $T/\theta_D > 0.2$  で本図の曲線から下にずれて、実験データとよく一致した理論曲線が描かれている。Bardeen の取り扱いに何かの手違いがあったものと思われる。詳細を次ページの補足で述べる。



熱伝導 詳細はテキスト「現代技術の物理学」6.9.4 に述べたのでここでは省略。

温度差があると結晶格子による、フェルミレベル近傍の電子の散乱を通して高温側から低温側へ効率的に内部エネルギーの流れが起こるので、金属は高い熱伝導度を示す。

$$\text{熱流密度 } \mathbf{q} = -\kappa \nabla T(r)$$

$$\text{熱伝導度 } \kappa = \frac{C_v v_F l}{3}, \quad \text{自由行程 } l = v_F \tau, \quad v_F = \sqrt{\frac{2E_{F0}}{m^*}} \text{ はフェルミ速度}$$

ウィーデマン・フランツの法則(Wiedemann-Franz law)

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT, \quad L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ [W}\Omega/\text{K}^2]$$

演習問題 [6.1] 自由電子ガスモデルではゼーベック係数が  $S = \frac{\pi^2}{6|e|E_{F0}} k_B^2 T$  であることを示せ。

演習問題 [6.2] Cu の  $E_F$  を 7.0 eV としたとき，室温での  $S$  の値を問題[6-1]の式より計算せよ。

演習問題 [6.3] Ag では原子 1 個当たり 1 個の自由電子があるとして，本ノート 19 ページ図 2.5 の比熱の低温でのデータより，自由電子のフェルミエネルギーとフェルミ温度を求めよ。

\*\*\*\*\* 補足 \*\*\*\*\*

ブロッホ-グリユナイゼン公式の計算

前頁で述べたバーディーン図には式(6-21)のブロッホ-グリユナイゼン公式によるという理論曲線が図 6.4 に示した実験データに沿って描かれており，今回の計算と一致しない。しかし，単一元素金属の電気伝導度という基礎的で普遍的な現象について，比熱のデバイ理論に匹敵する本質を射たものとして，国内外の出版物にしばしば引用されている。中でもキッテル(Kittel)の *Introduction to Solid State Physics* とブラット(Blatt)の *Physics of Electronic Conduction in Solids* は和訳されてわが国でも広く読まれている。科学技術では小さな差異でも真実をおろそかにしてはならないので，ここでブロッホ-グリユナイゼン公式の数値を検証しておこう。

図 6.5 に数式処理ソフトの *Mathematica* を用いて筆者が式(6-21)より計算した  $\rho(T)/\rho(\theta_D)$  の曲線を示す。全体を把握するために  $T/\theta_D$  の値が 2 の近くまで計算している。図 6.4 に示した曲線はこの立ち上がり部分である。ブロッホ-グリユナイゼン理論はデバイモデルに基礎を置いているので係数を除けばデバイ比熱の式(2-13)とよく似ており，被積分関数の中の分子の 1 つの項が前者で  $x^5$ ，後者で  $x^4$  という違いがあるだけである。したがって，デバイ比熱が  $T/\theta_D = 0.16$  で変曲点をもつと同様に，この場合も  $T/\theta_D = 0.36$  で変曲点になっている。

手作業の数値計算はバーディーンより前にグリユナイゼンが行って 1933 年に論文で公表しており，その後間もなく出版されたウイルソンの著書 *The Theory of Metals* に引用されている。それによればグリユナイゼンの数値は表 6.1 のとおりである。また上述したブラットのテキストにも  $T/\theta_D \leq 1$  での数値表が記載されている。これらを筆者の計算と比較してプロットすると図 6.5 のようになる。ただしグリユナイゼンの計算では金(Au)を対象にして  $\theta_D = 175 \text{ K}$  とされたが，あいにく  $\rho(175)/\rho(273)$  の値が提示されていないので  $\rho(273)/\rho(175) = 1.6112$  と置いて表 6.1 より  $\rho(T)/\rho(\theta_D)$  を求めた。図より明らかなようにグリユナイゼンとブラットの数値はそ

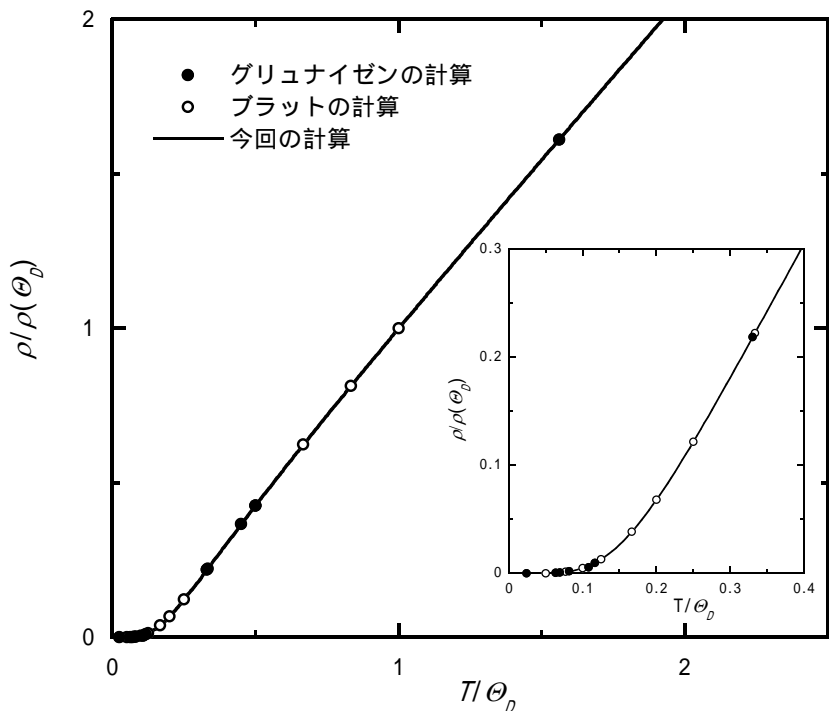


れぞれに筆者の計算と大変よく一致しており，三者の計算の妥当性に疑問の余地がない．したがって，パーディーン取り扱いに何か手違いがあったのだろう．図 6.4 に用いられた，マイスナーによるという実験データに関する限り，各物質について  $\theta_D$  を 5~7 K だけ大きく取れば正しい理論曲線によく合致する．

表 6.1 いろいろな温度での金 ( $\theta_D = 175$  K) の比抵抗のグリュナイゼンの計算値．ウイルソン(A. H. Wilson), *The Theory of Metals* 第 2 版 (Cambridge University Press, New York, 1965) による．

$T$ (K)	4.2	11.1	12.1	14.3	18.9	20.4	57.8	78.86	87.43	273
$\rho/\rho(273)$	$3 \times 10^{-6}$	$3.3 \times 10^{-4}$	$5.1 \times 10^{-4}$	$1.17 \times 10^{-3}$	$3.46 \times 10^{-3}$	$6.04 \times 10^{-3}$	0.1356	0.2276	0.2645	1

図 6.5 プロット-グリュナイゼン公式による比抵抗の温度依存性．実線は筆者の計算であり，黒丸と白丸はそれぞれグリュナイゼンとプラットの計算値である．挿入図は原点付近を図 6.4 と同じ範囲で拡大したものである．



なお，パーディーンは 1956 年にショックリー，ブラッテンと共にトランジスタの原理の発見でノーベル物理学賞を受け，さらに 1972 年にもクーパー，シュリーファーと共に超伝導の理論によりノーベル物理学賞を受けている．超伝導についての BCS 理論は固体物性の研究者で知らない者がいない．自然科学の分野でノーベル賞を生涯に 2 度受けたのはこれまでにパーディーン，キュリー夫人および化学賞のサンガーの 3 名だけである．今回明らかになったミスはこのように卓越した科学者の数々の偉大な業績の中の小さなほころびとして，近代科学史のエピソードの一つといえるかもしれない．

\*\*\*\*\*

## §7. 半導体の伝導性, p-n 接合

エネルギーギャップによって価電子帯と伝導帯が隔てられている.

エネルギーギャップのタイプ: 図 3.3 を参照.

直接型	価電子帯の頂上と伝導帯の底が同じ $k$ の位置にあるもの	GaAs, GaN, CdS etc.
間接型	価電子帯の頂上と伝導帯の底が同じ $k$ の位置にないもの	Si, Ge, GaP etc

### 構造敏感性

物性, 特に伝導特性, が不純物や欠陥または格子歪などの構造上の要因に強く依存する.

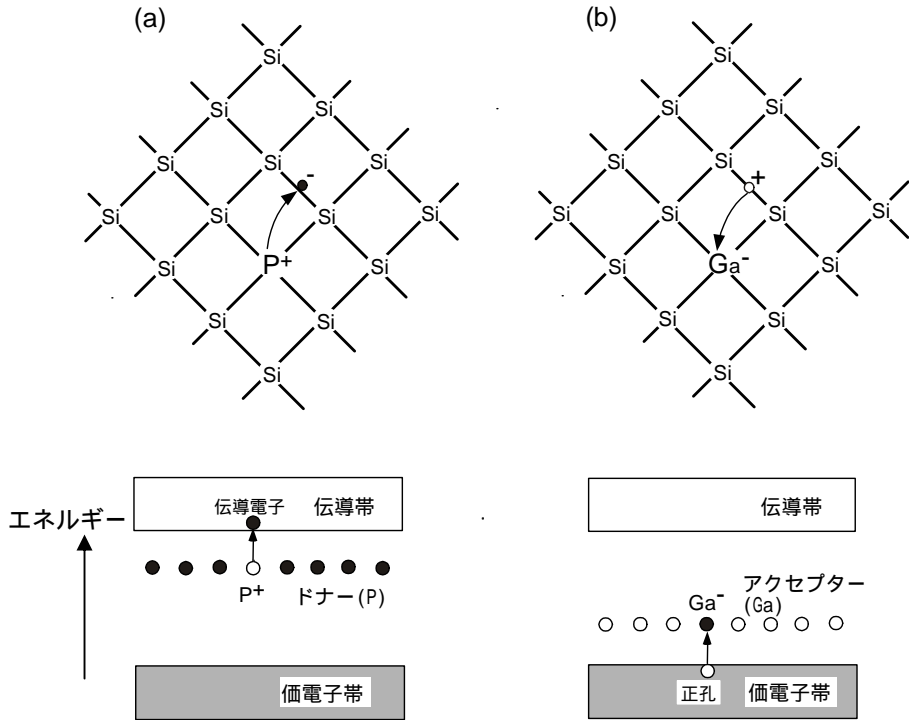


図 7.1 Si 結晶における置換型のドナー(a)とアクセプター(b)と電子状態の概念図. 矢印はドナーから伝導帯へ(a)または価電子帯からアクセプターへ(b)の電子の熱励起を示す.

ドナーとアクセプターによって電流の担体(キャリア: carrier)が電子または正孔になる.

- ドナーとアクセプターはそれぞれ伝導帯または価電子帯に付随した浅い準位の状態を形成し, 熱的励起(thermal excitation)により伝導帯または価電子帯に電子または正孔を供給する.
- 温度の上昇によって伝導電子または正孔の密度が増えるので, 電気伝導度が顕著に上昇する. “半”導体(“Semi”conductor)の名称はこの性質に由来する.
- キャリア(majority carrier)が電子のときは  $n$ -タイプといい, 正孔のときは  $p$ -タイプという. ただし, あとに述べる電流注入やエネルギーギャップ間の熱励起などによって  $n$ -タイプ半導体中に正孔が, または  $p$ -タイプ半導体中に電子が存在しうる. これらを少数キャリア(minority carrier)という.
- エネルギーギャップとドナーやアクセプターの存在のために多様な光学特性を示す.  
応用  $\Rightarrow$  CCD カメラ, 太陽電池, 発光ダイオード, 半導体レーザー, 有機 EL ディスプレー etc.

## 伝導電子の密度

ここでは  $n$ -タイプの半導体を例にとってドナーと伝導帯の電子分布を考える。第5,6章で考察した金属や縮退半導体の自由電子ガスモデルではフェルミエネルギーをフェルミレベルと同義として取り扱ったが、縮退していない、通常の半導体ではフェルミエネルギーを定義することができない。そこで化学ポテンシャルという本来のフェルミレベルの概念に戻り、これを  $\zeta$  と書く。また、数式の取り扱いを簡単にするために

$$\frac{1}{k_B T} = \beta$$

とおく。

(1) 真性(または固有)半導体 : ドナーとアクセプターの濃度が低くて、キャリアの生成には価電子帯からの電子の熱励起が支配的である半導体の場合

電子の分布関数 : フェルミ分布関数

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - \zeta)\beta}}$$

(5,6章ではフェルミ分布関数を  $f_e(E)$  と表わしたが半導体では慣例的に電子を  $n$ 、正孔を  $p$  と表わすので、この章では電子のフェルミ分布関数の下付添字を  $n$  と書くことにする。)

正孔の分布関数 :  $f_p = 1 - f_n$

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + e^{(\zeta - E)\beta}}$$

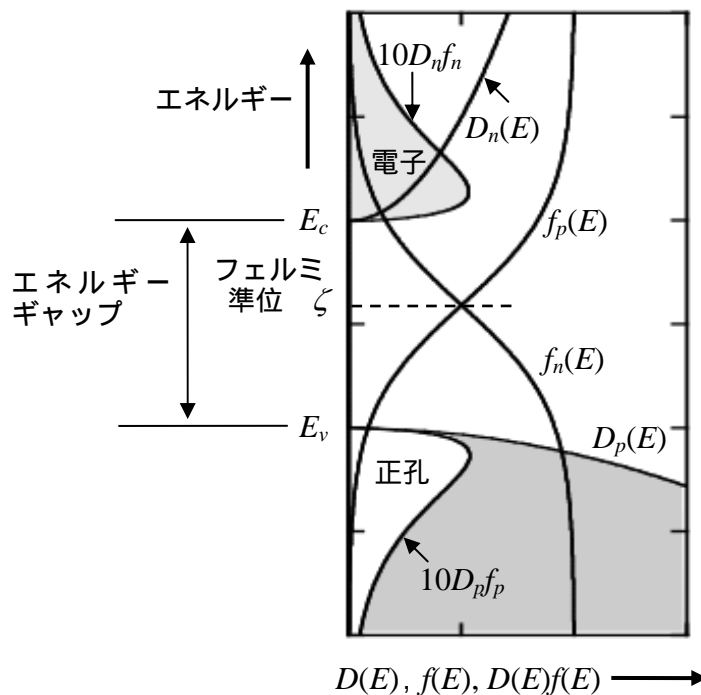


図 7.2 真性半導体での電子と正孔の熱励起。多くの半導体に即して価電子帯の状態密度を伝導帯よりも数倍大きくしている。また見やすくするために、図では電子と正孔の分布密度  $D_{n(p)}f_{n(p)}$  をどちらも 10 倍に拡大している。

熱エネルギー  $k_B T$  は  $T = 300$  K で 26 meV なので，エネルギーギャップ  $E_G$  が 1 eV のオーダーの多くの半導体では

$$E_G \gg k_B T$$

である．したがって図 7.2 のように，伝導帯の電子と価電子帯の正孔のどちらについても， $f_n(E) \ll 1$ ， $f_p(E) \ll 1$  が成り立っている．すなわち，

$$f_n(E) \approx e^{-(E-\zeta)\beta} \quad (7-1)$$

$$f_p(E) \approx e^{-(\zeta-E)\beta} \quad (7-2)$$

のように，ボルツマン分布で近似できる．これより，電子密度  $n$  と正孔密度  $p$  はそれぞれ，よい近似で

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_n(E) f_n(E) dE = N_c e^{-(E_c - \zeta)\beta} \quad (7-3)$$

$$p = \int_{-\infty}^{E_v} D_p(E) f_p(E) dE = N_v e^{-(\zeta - E_v)\beta} \quad (7-4)$$

と与えられる．ここで  $E_c$ ,  $E_v$  はそれぞれ伝導帯の底と価電子帯の頂上のエネルギーを表し，また

$$N_c = 2 \left( \frac{m_n k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7-5)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{m_p k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7-6)$$

である． $m_n$ ,  $m_p$  はそれぞれ電子と正孔の有効質量を表す．つまり，電子密度と正孔密度に関する限り伝導帯と価電子帯をそれぞれ， $N_c$  と  $N_v$  の密度で  $E_c$  と  $E_v$  のエネルギーをもった状態かのようにみなすことができる．ここで考えているように，電子と正孔がエネルギーギャップの間の熱励起のみで生成されるときは

$$n = p$$

であるから，

$$n = p = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{(E_c - E_v)\beta}{2}} = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (7-7)$$

$$\zeta = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3k_B T}{4} \log_e \frac{m_p}{m_n} \quad (7-8)$$

となる．このように真性半導体では  $\zeta$  がエネルギー禁止帯のほぼ中点となり，したがってキャリアの熱励起の活性化エネルギーはエネルギーギャップ  $E_G$  の 1/2 に等しい．これは，電子を励起すると正孔が同時に

生成されるので，実効的に電子 2 個を励起しているのと同じであるためである．

(2) ドナーからの電子励起

密度  $N_D$  のドナーが  $E_D$  のエネルギー位置にあるとする．このとき

$$E_c - E_D = E_d \tag{7-9}$$

をドナーの束縛エネルギーという．ここでは

$$E_d, k_B T \ll E_G \tag{7-10}$$

のために価電子帯からのバンド間電子励起が無視できるほど小さいものとして伝導電子の密度を求めよう．このとき，ドナーから密度  $n$  の電子が伝導体に励起され，残りの電子がドナーに束縛されている．

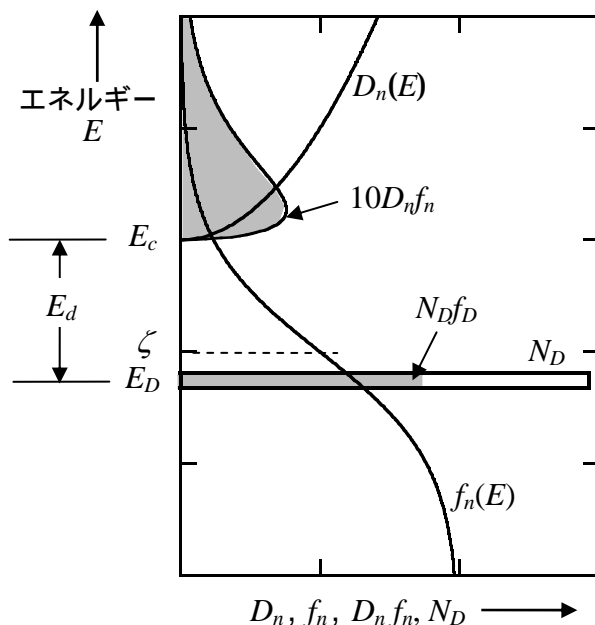


図 7.3  $n$  型半導体の電子分布．この図でも伝導帯の電子密度分布を 10 倍に拡大して描いていることに注意．

したがってドナーに束縛されている電子密度を  $n_D$  とすると，

$$n_D = N_D f_D(E_D) \tag{7-11}$$

$$n + n_D = N_D \tag{7-12}$$

の関係がある．ただし 1 個のドナーに電子が 1 個しか収容されないという制約のために，ドナーの分布関数は

$$f_D(E_D) = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}e^{(E_D - \zeta)\beta}}, \quad 1 - f_D(E_D) = \frac{\frac{1}{2}e^{(E_D - \zeta)\beta}}{1 + \frac{1}{2}e^{(E_D - \zeta)\beta}} \quad (7-13)$$

である．ケース(1)での考察と同様に，

$$k_B T \ll E_d$$

としよう．そうすると，

$$1 - f_D(E_D) = \frac{1}{2}e^{-(\zeta - E_D)\beta} \quad (7-14)$$

$$n = N_c e^{-(E_c - \zeta)\beta} \quad (7-15)$$

であり，また， $E_F$ は図 7.3 のように  $E_c$  と  $E_D$  の中間辺りに来るので，

$$n = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{(E_c - E_D)\beta}{2}} = \sqrt{\frac{N_c N_D}{2}} e^{-\frac{E_d}{2k_B T}} \quad (7-16)$$

$$\zeta = \frac{E_c + E_D}{2} - \frac{k_B T}{2} \log_e \frac{2N_c}{N_D} \quad (7-17)$$

となる．

(3)  $N_A < N_D$  のアクセプターが共存しているとき

ほとんどの半導体では  $n$  型でも少量のアクセプターが共存している．その逆も同じである．そのような場合，ドナーの電子の一部がアクセプターに入って(落ち込んで)アクセプターを満たしてしまう．この現象を補償(compensation)という．したがって十分低い温度で伝導電子密度がドナー密度よりも十分少なくなっても，ドナーからアクセプター密度  $N_A$  の分だけ電子が抜けている．その結果フェルミレベル  $\zeta$  は伝導帯の底とドナー準位の中間辺りに保たれず，ドナー準位にごく近い位置にまで下がる．このとき伝導電子密度は低温で

$$n = a N_c e^{-(E_c - \zeta)\beta} = a N_c e^{-\frac{E_d}{k_B T}}, \quad a = \frac{1}{2} \left( \frac{N_D}{N_A} - 1 \right) \quad (7-18)$$

となる．

## 伝導電子密度の温度依存性

上で考察したように，半導体では伝導電子の密度が温度とともに著しく変化する．そこで  $N_A < N_D$  の  $n$  型半導体について，低温から温度を上げていくと伝導電子の密度がどのように変化するかを見てみよう．

(i) 補償領域

温度が最も低い領域では前節のケース(3)で調べたように、ドナー電子の減少は主としてアクセプターの補償のためであり、それに加えて少量の電子がドナーから伝導体に励起されている。このとき  $n$  は温度の上昇とともに

$$n \propto e^{-\frac{E_d}{k_B T}} \quad (7-19)$$

のように増加していく。

(ii) 不純物(ドナー)領域

温度が上がって  $N_A$  以上の密度の電子がドナーから伝導帯に励起されるようになると、前節のケース(2)で考察したようにフェルミ準位が  $E_c$  と  $E_D$  の中間辺りに上昇して、

$$n \propto e^{-\frac{E_d}{2k_B T}} \quad (7-20)$$

という温度依存性を示すようになる。

(iii) 出払い(または飽和)領域

さらに温度が上がってドナー電子がすべて出払ってしまっても、エネルギーギャップ  $E_G$  が  $k_B T$  よりも十分大きくて、価電子帯から電子が励起されなければ、電子密度は

$$n = N_D - N_A \quad (7-21)$$

という値以上にはならないで、一定値に保たれる。

(iv) 真性(または固有)領域

価電子帯から伝導帯に電子励起が起こるほど温度が高くなると、フェルミエネルギーがエネルギー禁止帯の中間辺りまで下がっていき、電子密度が増えて、前節のケース(1)で述べたように、

$$n \approx p \approx \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} \quad (7-22)$$

という温度依存性を示すようになる。

以上(i)から(iv)までの温度変化の概略を、横軸を  $1/T$  とし、縦軸に  $\log n$  を取って描いたものが図 7.4 である。このような描き方をアレニウス・プロット(Arrhenius plot)といい、いろいろな熱活性化現象の温度依存性を表す際にしばしば用いられる。このようにプロットすると直線部分の勾配から各領域の熱活性化エネルギーを求めることが出来る。実際の  $n$ -Ge の結晶において電子密度の温度依存性を筆者自身が院生時代にホール測定で求めたデータを図 7.5 に示す。温度の上昇につれて室温を越える辺りで出払い領域から真性領域に移行していく様子が明瞭に現れている。

金属では電子数が一定に保たれるので電気伝導度の温度依存性は緩和時間  $\tau$  の温度依存性で支配されることを第 6 章で述べた。しかし、半導体ではキャリア密度の温度依存性が強いため、電気伝導度の温度依存性はキャリア密度で支配される。その結果、金属とは逆に、半導体では電気抵抗が温度の上昇とともに減少する。

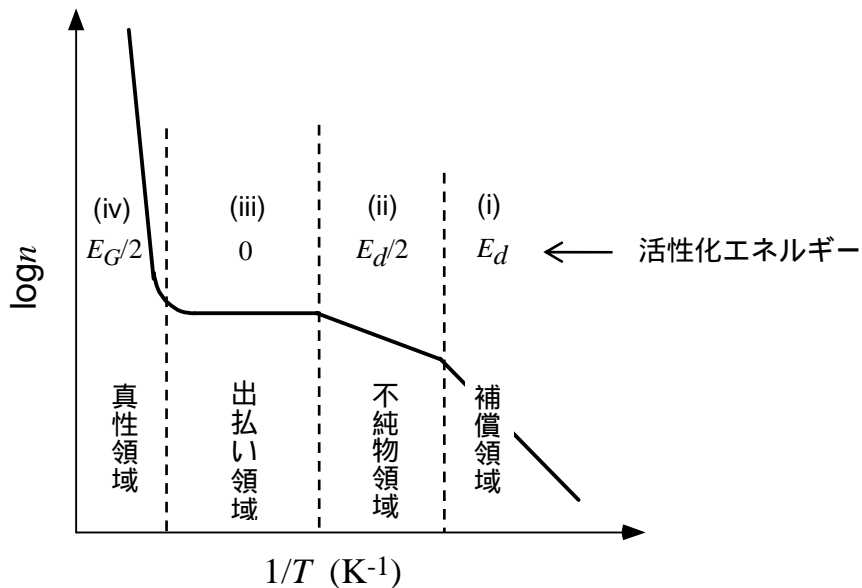


図 7.4 n-タイプ半導体における電子密度の温度依存性の概略図。

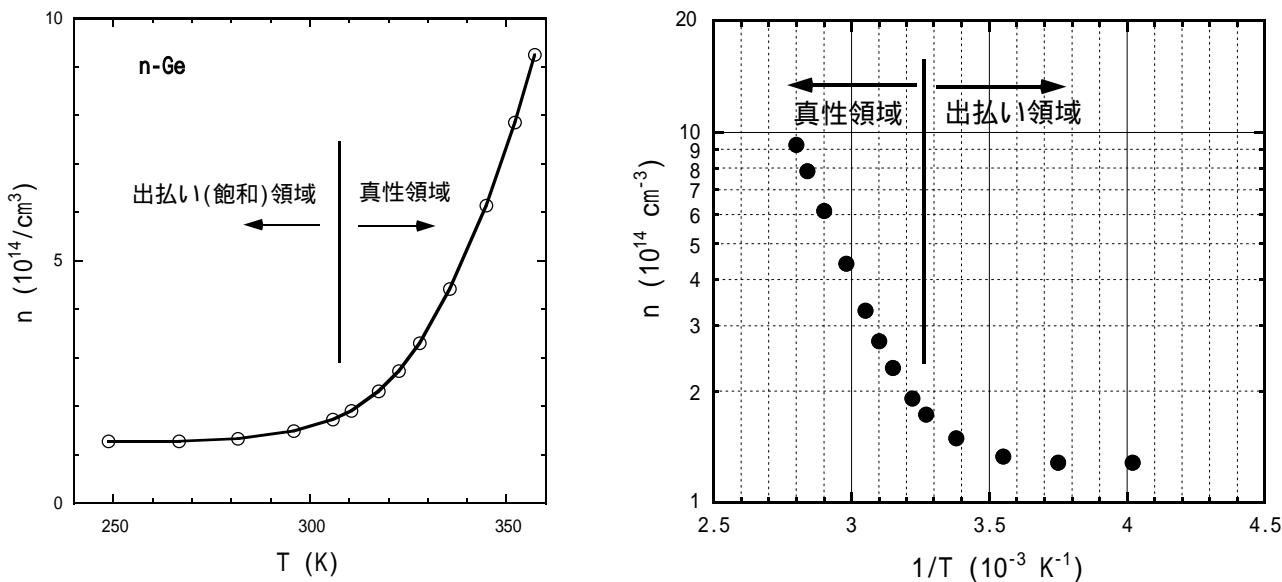


図 7.5 n-Ge の結晶における電子密度の温度依存性(左)と、そのアレニウスプロット(右)。



## p-n 接合

Si など、エネルギーギャップが 1~2 eV 程度の半導体に、束縛エネルギーが 10 ~ 数 10 meV のアクセプターまたはドナーがドーピングされているとき、室温近傍の温度は出払い領域または不純物領域に相当するので、フェルミ準位はアクセプターまたはドナー準位の近傍となり、価電子帯または伝導帯に正孔または電子がそれぞれ多数キャリアとして供給されて、*p*- または *n*-タイプとなっている。

*p*-タイプと *n*-タイプではこのようにフェルミ準位の位置が異なるが、それらを接合すると、*p*-タイプ側から *n*-タイプ側に正孔が移り、*n*-タイプ側から *p*-タイプ側に電子が移って図 7.6(a)のように、平衡状態でフェルミ準位が水平で連続になる。このとき価電子帯と伝導帯にエネルギーギャップの値に近い段差  $\phi$  が生じて、その領域ではどちらの側にもキャリアがほとんど存在しなくなるにも拘らず、*p*-タイプ側のアクセプターと *n*-タイプ側のドナーの多くがイオン化するので、電荷の 2 重層となってフェルミ準位の高低差を打ち消す電界を発生している訳である。これを *p-n* 接合といい、電子帯の段差が生じている領域を欠乏層(デプリーション・レイヤー: depletion layer)という。欠乏層の厚さを  $w$  とすれば、層内の電界の強さは

$$|E| = \frac{\phi}{|e|w} \quad (7-23)$$

の程度である。

フェルミ準位が高低差をもたないので、*p-n* 接合を導線で短絡しても電流は流れない。しかし少数キャリアが両側から欠乏層を横切って流れていることに注意しよう。この状況は第 6 章で述べた、金属線に温度勾配があると対向電子流が生じることとちょうど対応している。*p-n* 接合での対向電流の 1 つは価電子帯から伝導帯への電子の熱励起により試料全体で生成される、少数キャリアによるものである。それらが拡散によって接合部まで移動してくると欠乏層の電界で加速されて、*p*-側の電子は伝導帯の段差から落ちて *n* 側に移り、また、*n*-側の正孔は価電子帯の段差を浮上して *p* 側に移る。接合部でのこの移動は十分速く起こるので、電流自体は少数キャリアが接合界面に流れ込む拡散で律速され、図 7.6 のように *p* → *n* の向きを+方向とすると

$$I_g = -|e|(v_n n_p + v_p p_n) \quad , \quad \text{ただし} \quad v_{n(p)} = \frac{D_{n(p)}}{L_{n(p)}} \quad (7-24)$$

で与えられる。ここで  $v_{n(p)}$ 、 $n_p$ 、 $p_n$ 、 $D_{n(p)}$ 、 $L_{n(p)}$  はすべて少数キャリアの、それぞれ電子(正孔)の拡散速度、電子密度、正孔密度、電子(正孔)の拡散係数、および電子(正孔)の拡散距離である。

もう 1 つの電流は多数キャリアが電子帯の段差を跳び越えて熱励起されることにより対向側に少数キャリアとして流れるものである。これは一種の少数キャリア注入(マイノリティーキャリアインジェクション: minority carrier injection)といえる。この電流は接合に電圧が加えられていなくても起こっているが、図 7.6(b)に示したように、*p* 側を+とした電圧を加えると電子帯の段差が低くなるのでキャリアが対向側に跳び移る頻度が増す。仮にこの電流をジャンピング電流と呼ぶと、伝導帯と価電子帯の段差は等しいので、加えた電圧を  $V$  として、電子と正孔を合せたジャンピング電流は

$$I_s = ce^{-\frac{\phi - |e|V}{k_B T}} = I_{s0} e^{\frac{|e|V}{k_B T}} \quad , \quad \text{ただし} \quad I_{s0} = ce^{-\frac{\phi}{k_B T}} \quad (7-25)$$

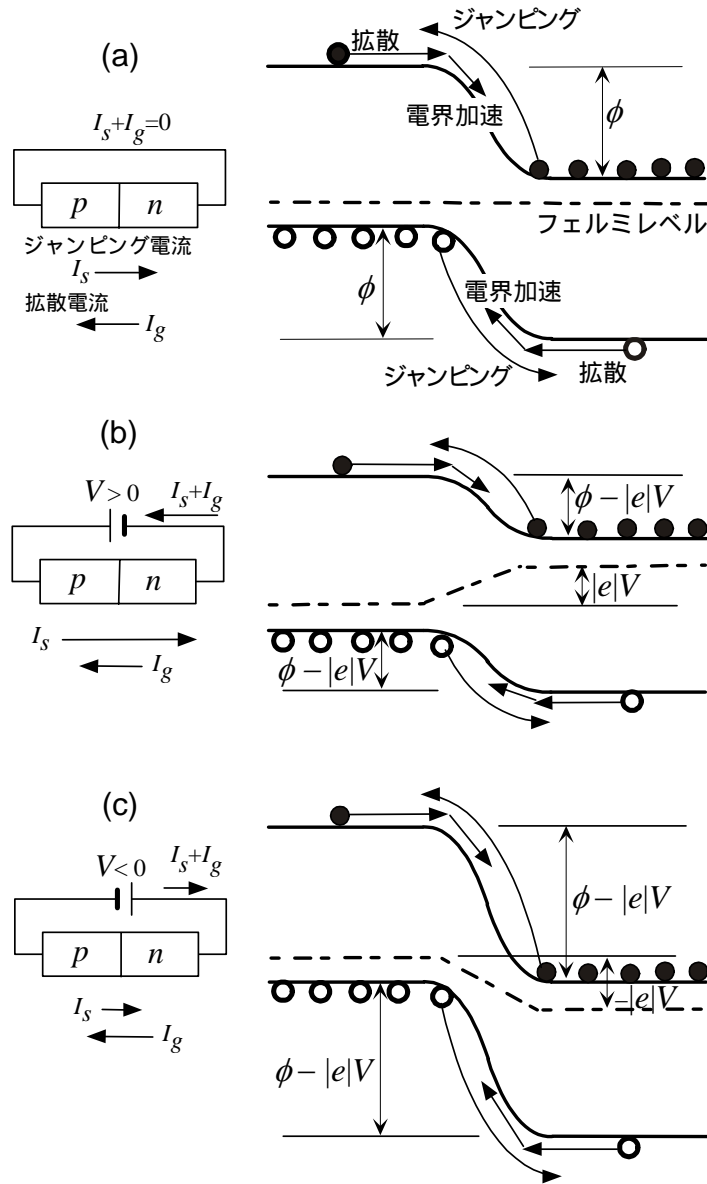


図 7.6 半導体の p-n 接合における電子(黒丸)と正孔(白丸)の流れ。(a), (b), (c) はそれぞれ, ゼロバイアス, 順方向バイアス, 逆方向バイアスのときを示す。

と書ける。電圧の極性を反転させて  $V < 0$  とすると図 7.6(c) のように段差が高くなるのでジャンピング運動が抑制されて電流が減少する。なお、外部電圧が加わったとき、図 7.6(b), 7.6(c) で、接合部でのみフェルミ準位が変化するように描いたのは、接合部ではキャリアが欠乏しているために p- および n- 側よりも電気抵抗がはるかに大きくなっていて、実質的に、接合部でのみ電位差が生じるからである。

このようにして、p-n 接合を流れる全電流は

$$I = I_g + I_s = I_g + I_{s0} e^{\frac{|e|V}{k_B T}} \quad (7-26)$$

と表わされる。  $V=0$  では拡散電流とジャンピング電流がバランスを保っていて、 $I=0$  となっているから、

$$I_g + I_{s0} = 0 \quad (7-27)$$

である。したがって式(7-26)は

$$I = I_{s0} (e^{\frac{|e|V}{k_B T}} - 1) \quad (7-28)$$

と書き換えられる。これより、 $V > 0$  の順方向バイアスでは電流が  $V$  の指数関数で増加することがわかる。これを順電流という。しかし  $V < 0$  の逆バイアスでは逆電流はわずかしき流れず、 $V \rightarrow -\infty$  で  $I \rightarrow -I_{s0} = I_g$  のように飽和する。この現象を整流作用といい、 $I_{s0}$  を飽和電流という。

式(7-28)により計算して求めた、 $p-n$  接合の  $I-V$  曲線を図 7.7 に示す。整流作用がきわめて顕著であることが分かる。その上、バイアスの順逆を問わず、 $I$  と  $V$  の間の正比例関係が失われていることが分かる。つまり、オームの法則が破れている。半導体に金属を接合したときもやはり接合部で電子帯の段差が生じる。このとき段差は半導体側で電子帯の局所的な山または谷をもつ。これをショットキー障壁 (Schottky barrier) と呼び、しばしば非オーム性の電気伝導の原因になる。

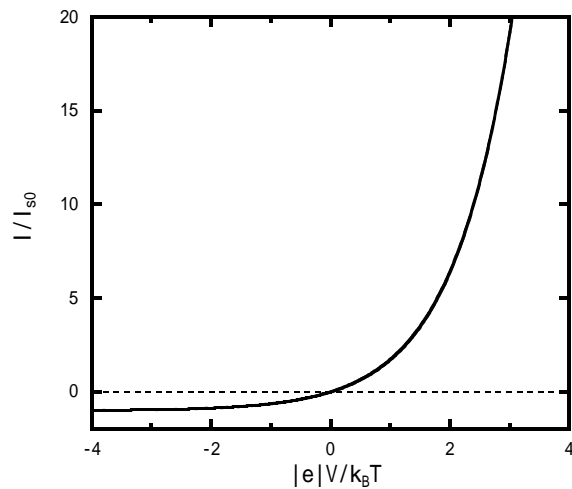


図 7.7 式(7-28)による  $p-n$  接合の  $I-V$  特性。

半導体整流器だけでなく、トランジスタ、発光ダイオード、デジタルカメラ、太陽電池など、半導体デバイスやモジュールを構成している多くの部分で接合の整流作用が利用されている。

- 演習問題 [7-1] ドナーの束縛エネルギー $E_d$ がエネルギーギャップよりも十分小さい  $n$ -タイプ半導体において， $k_B T$  が  $E_d$ と同程度またはそれよりも大きい温度領域ではフェルミエネルギーはどの辺りに来るか．
- 演習問題 [7-2] (a) 図 7.5 の  $n$ -Ge における電子密度のアレニウスプロットより，エネルギーギャップを評価せよ．  
(b) 得られた結果を文献値と比較せよ．
- 演習問題 [7-3] ショットキーバリアについて，基本原理を調べよ．
- 演習問題 [7-4] 図 7.7 の  $p$ - $n$  接合に逆方向バイアスを加えて電圧値を大きくしていくと，あるところで急激に電流が流れるようになる．この現象を説明せよ．

## § 8. 物質の光学特性

### 物質と光

1900年にプランク(M. Planck)が黒体放射の法則を発見し、振動数  $\nu$  の光のエネルギーが  $h\nu$  の整数倍ずつの塊をなしているという量子仮説を提唱して光科学の幕が開いた。続いて1905年にアインシュタイン(A. Einstein)が、光は  $h\nu$  のエネルギーを持った個別の準粒子として物質に吸収あるいは放出されるという、光量子(または光子: Photon)の概念を光電効果に基づいて立証した。

物質原子が光を吸収、放出するのは、図 8.1 のようにその原子における電子の状態の1つ(エネルギー  $E_n$ )から別の状態(エネルギー  $E_m$ )に遷移するときであって、光の振動数が

$$h\nu_{nm} = |E_m - E_n| \quad (8-1)$$

を満たすときに限ることをボーア(N. Bohr)が示した。これをボーアの振動数条件といい、物質電子のエネルギーもまた量子化していることを前提としている。すなわち、ボーアの振動数条件は電子が光との相互作用を通して光に応答する際のエネルギー保存則に他ならない。

太陽光が 5780 K の黒体放射であることがよく知られている。これは太陽表面で陽子が数段階の核融合反応を経てヘリウムに変換する際に出る熱により H, He, O, C, Fe などの原子が熱せられて、エネルギーの高くなった電子が光を放出することにより起こっている。我々が日常経験するいろいろな光もすべてこのような、エネルギーの高くなった電子から放出されている。

物質電子と光との相互作用の強さは光の偏光とエネルギー、分布形態、原子軌道関数、混成、波動ベクトルなどの電子の諸性質によって決まる。フェルミ(E. Fermi)によって物質電子と光の相互作用が統一的に定式化されて物質の光科学の基盤が確立した。フェルミにより導かれたこの式はフェルミのゴールドンルール (Fermi's golden rule) と呼ばれる。

### 振動子モデル

ボーアの振動数条件の考え方は電子もまた振動子の1つとみなせることを強く示唆する。この場合、光吸収は光の交流電界で振動子に強制振動を起こすことに対応する。以下では電荷と質量を持った古典的な振動子の運動で光と電子の相互作用を記述してみよう。そして、物質をそのような振動子の集合としたとき、光の吸収、反射、透過および屈折などの現象がどのようにして理解できるかを考察しよう。

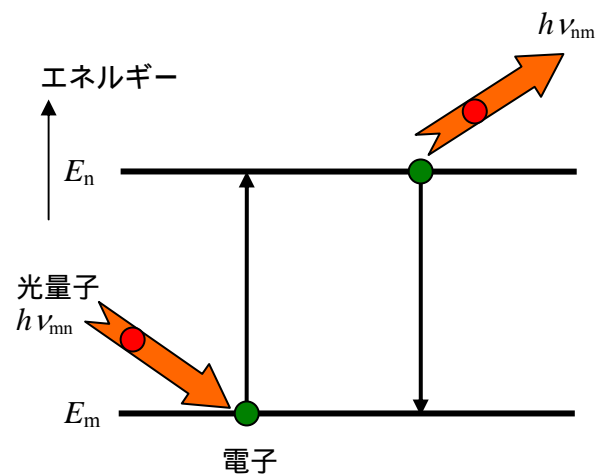


図 8.1 ボーアの振動数条件。左側は電子が光量子を1個吸収してエネルギーの高い状態に移り、右側は電子が光量子を1個放出してエネルギーの低い状態に戻る遷移を表わしている。

振動子の電荷と質量がそれぞれ  $e$ ,  $m$  であり,  $\omega_0$  の固有角振動数を持っていると, 振動子の変位を  $u$  とし, 強制振動の運動方程式は

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + \omega_0^2 u + \varpi \frac{du}{dt} = \frac{e}{m} E \quad (8-2)$$

である. ここで  $\varpi$  と  $E$  はそれぞれダンピング周波数と光の電界を表わす. 光の交番電界は角振動数を  $\omega$  とし

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (8-3)$$

と書ける. そうすると, 定常解

$$u = u_0 e^{-i\omega t}, \quad u_0 = \frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\varpi\omega} E_0 \quad (8-4)$$

が式(8-2)より導かれる. この解は光の交番電界により光と同じ  $\omega$  で振動する双極子分極が誘起されることを意味している. いま試料中の振動子の密度を  $N$  とし, また, 考えている振動子以外の原子または電子による分極率を  $\chi_n$  と表わすと, 全分極密度は

$$P = \chi_n E + Neu = \left( \chi_n + \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\varpi\omega} \right) E \quad (8-5)$$

となる. 光に対する物質の応答は比誘電率つまり誘電関数に反映される. その誘電関数を  $\varepsilon(\omega)$  と表わすと

$$\varepsilon_0 E + P = \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 E \quad (8-6)$$

で定義される. ここで  $\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/m は真空の誘電率である. これより,

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_n \left[ 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\varpi\omega} \right], \quad (8-7)$$

$$\varepsilon_n = 1 + \frac{\chi_n}{\varepsilon_0}, \quad (8-8)$$

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_n \varepsilon_0 m} \quad (8-9)$$

が得られる.  $\omega_p$  をプラズマ振動数という. また,

$$S = \frac{\varepsilon_n \omega_p^2}{\omega_0^2} \quad (8-10)$$

を振動子強度という.

## 誘電関数

$\varepsilon$  は複素数なので  $\varepsilon_1$  ,  $\varepsilon_2$  をそれぞれ実部および虚部として ,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + i\kappa)^2 \quad , \quad (8-11)$$

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad , \quad \varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (8-12)$$

と表わすことができる . ここで  $n$  ,  $\kappa$  はそれぞれ , 屈折率および消衰係数である .  $\varepsilon$  が  $\omega$  の関数なので  $\varepsilon_1$  ,  $\varepsilon_2$  および  $n$  ,  $\kappa$  も  $\omega$  の関数である . このとき , 物質中を伝播する光の波動ベクトル(の大きさ)は , 真空中の光速を  $c$  として ,

$$k = (n + i\kappa)\left(\frac{\omega}{c}\right) \quad (8-13)$$

となる . これが物質中の光の分散関係  $\omega = \omega(k)$  を決め , 光の電界が

$$E = E_0' e^{i(n+ik)k_0x} e^{-i\omega t} = E_0' e^{i(nk_0x - \omega t)} e^{-\kappa k_0x} \quad (8-14)$$

となる . ここで  $k_0$  は真空中の波動ベクトルの大きさであり , 真空中の光の波長を  $\lambda$  として

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (8-15)$$

である . 真空側から波長  $\lambda$  の光がこの物体に垂直に入射したときの反射率は

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon}}{1 + \sqrt{\varepsilon}} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2} \quad (8-16)$$

に等しい . また ,

$$|E|^2 = |E_0'|^2 e^{-2\kappa k_0x} = |E_0'|^2 e^{-\alpha x} \quad (8-17)$$

であることから分かるように , 物質中を光が進行するにつれて光は係数  $\alpha$  の指数関数で減衰していく . それゆえ

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda} \quad (8-18)$$

を光吸収係数と呼ぶ .

以下ではこの誘電関数理論に振動子モデルを適用して , 赤外格子振動 , 半導体の電子帯間遷移および金属における鏡面反射を考察する . 赤外格子振動は物質全体が単一の振動子からなる典型的な例であり , 半導体の電子帯間遷移は固有振動数が連続的に変化する振動子の集合の例である . また , 金属特有の鏡面反射が固有振動数を持たない自由電子 , つまり  $\omega_0 = 0$  の可動荷電粒子の集合(プラズマ)によって起こることを示す .

赤外格子振動反射 -残留線反射-

結晶は、原子が結晶全体で規則正しく振動する、格子振動の性質をもっている。これを基準振動という。一般に異種原子の化合物は電気陰性度の違いにより電荷の移動を生じてイオン性をもつので、化合物の基準振動のいくつかは単位胞内で分極を生じる。図 8.2 に示したのは立方晶の結晶 AB におけるそのような光学振動モードである。図の振動では A<sup>+</sup>イオンと B<sup>-</sup>イオンがそれぞれ一様かつ互いに逆位相で変位している。このような分極を伴う格子振動は多くの化合物で  $\omega_0$  が遠赤外ないしは赤外領域にあり、振動子の密度  $N$  が AB 原子対の密度に等しいので、振動子強度は一般に大変強い。

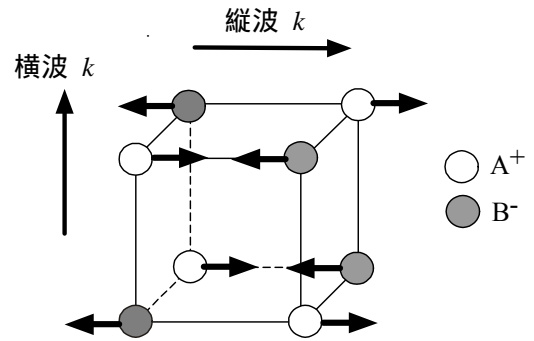


図 8.2 立方晶イオン結晶における光学音子

物質中の音波に横波と縦波があるように、この格子波にも図 8.2 に示すように横波と縦波がある。横波と縦波の違いは誘電関数に現れ、光の振動数  $\omega$  が横波の固有振動数に等しいとき誘電率の虚部  $\text{Im}[\epsilon]$  すなわち  $\epsilon_2$  がポールの特異点をもち、縦波の固有振動数に等しいとき誘電率の逆数の虚部  $\text{Im}[-1/\epsilon]$  がポールの特異点をもつ。したがって式(8-7)の誘電関数より、 $\omega_0$  が横波の固有振動数であることが分かる。また、縦波の固有振動数を  $\omega_L$  とすると、 $\omega/\omega_0 \ll 1$  ならば

$$\frac{\omega_L^2}{\omega_0^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_n} \tag{8-19}$$

であることが式(8-7)より導かれる。これをリデン-ザックス-テラー(Lyddayne-Sachs-Teller)の関係式と呼ぶ。

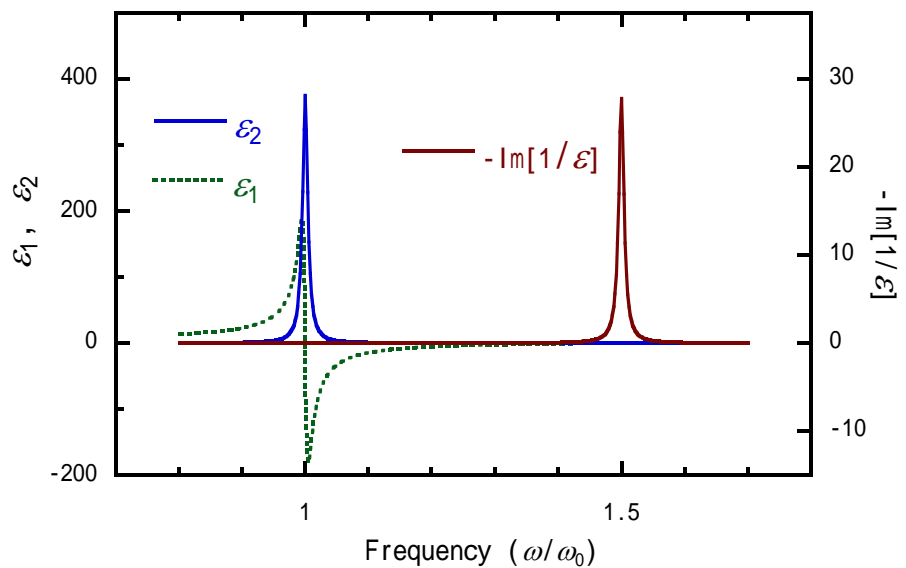


図 8.3 振動子モデルにおいて  $\epsilon_n = 3.0$ ,  $S = 1.5$  として  $\omega/\omega_0 = 0.01$  としたときの  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  および  $\text{Im}[-1/\epsilon]$ 。



$\epsilon_n = 3.0$ ,  $S = 1.5$  として  $\varpi/\omega_0 = 0.01$  としたときの  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  および  $\text{Im}[-1/\epsilon]$  の様子を図 8.3 に示す。この場合、式(8-19)から予見されるように、よい近似で  $\omega_L = 1.5 \omega_0$  であることが示されている。図 8.4 はこの格子振動による反射スペクトルである。 $\omega_0 \leq \omega \leq \omega_L$  で 100% に近い反射率になっている。これを残留線反射という。

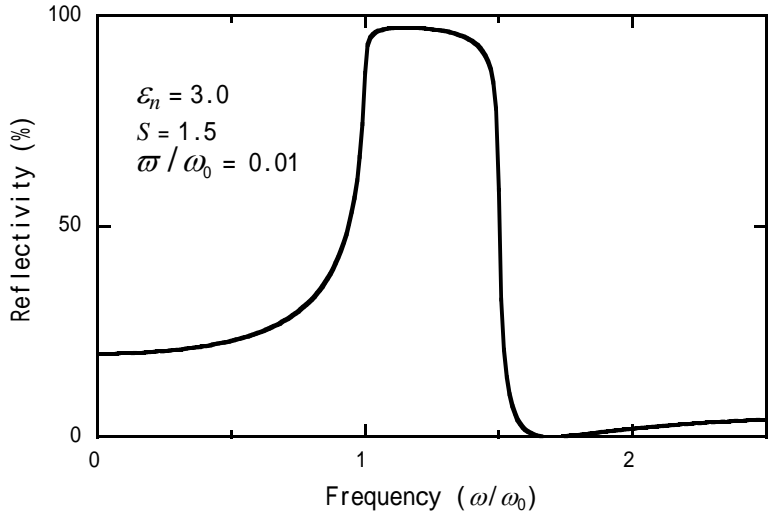


図 8.4 振動子モデルによる、残留線反射スペクトル。

電子帯間遷移

固体結晶の電子は量子化した波動ベクトルの一つ一つで異なるエネルギーをもち、そのために電子帯を形成している。振動子で言えば多数の振動子の一つ一つで  $\omega_0$  が少しずつ違っていることに対応する。ここでは単位体積の立方体におけるそのような振動子の集合を考えよう。そうすると、1つの振動子による誘電率は、式(8-7)、(8-8)および(8-9)より、 $N = 1$  とおいて

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_n \left[ 1 + \left( \frac{e^2}{\epsilon_n \epsilon_0 m} \right) \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\varpi\omega} \right] \tag{8-20}$$

である。赤外から可視光の領域の光の  $\omega_0$  で

$$\frac{e^2}{\epsilon_n \epsilon_0 m \omega_0^2} \ll 1 \tag{8-21}$$

であるから、よい近似で消衰係数は

$$\kappa = \left( \frac{e^2}{2\sqrt{\epsilon_n \epsilon_0 m}} \right) \frac{\varpi\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \varpi^2 \omega^2} \tag{8-22}$$

である．しかし，このように $\kappa$ が周波数の幅をもっていると， $\omega = \omega_0$ のときでも， $\omega_0$ から $\pm \pi/2$ 以内の角周波数範囲にある振動子がすべて消衰係数すなわち光吸収係数に寄与する．したがって固有振動数が $\omega = \omega_0$ と $\omega = \omega_0 + d\omega$ の範囲にある振動子の個数を $D(\omega_0)d\omega$ とすれば，任意の周波数 $\omega$ での光吸収係数は

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi}{\lambda} \frac{e^2}{2\sqrt{\epsilon_n \epsilon_0} m} \frac{D(\omega)\pi}{\omega} = \frac{e^2}{\sqrt{\epsilon_n \epsilon_0} mc} D(\omega) \quad (8-23)$$

となる．ここで $D(\omega_0)$ は振動子の状態密度である．

(a) 直接遷移

図 8.5 はエネルギーギャップの近傍での Ge の電子帯構造の概念図である．Ge はブリルアンゾーンの  $\Gamma$  点に価電子帯の頂上を持ち，L 点にエネルギーの最も低い伝導帯を持つ．このようにエネルギー最低の伝導帯と価電子帯の頂上が  $k$  空間で異なった位置にあるものを間接型半導体という．Si も類似の電子帯をもつ間接型半導体であるが，Si では間接伝導帯の底が X 点の近くにある．

どちらの物質でも  $\Gamma$  点に直接ギャップがある．直接ギャップでは光により価電子帯から伝導帯へ，波動ベクトルを変えないで電子が移り，これが振動子の遷移に当る．次項で述べる間接遷移に対比して，これを直接遷移という．半導体に限らず，物質における光学遷移では多くの場合直接遷移を観測している．

直接ギャップにおける電子と正孔の有効質量をそれぞれ  $m_c$ ， $m_v$  とし，エネルギーギャップを  $E_G$  とすると

$$\hbar\omega_0 = E_G + \frac{\hbar^2}{2\mu} k^2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_c} + \frac{1}{m_v} \quad (8-24)$$

であるから，

$$D(\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\hbar\omega - E_G} \quad (8-25)$$

である．ここで $\mu$ を換算有効質量といい， $D$ は価電子帯と伝導帯の2つのバンドで決まるので，結合状態密度(joint density of states)と呼ぶ．これを式(8-23)に代入すれば直ちに，

$$\alpha(\omega) = C\sqrt{\hbar\omega - E_G}, \quad C = \text{定数} \quad (8-26)$$

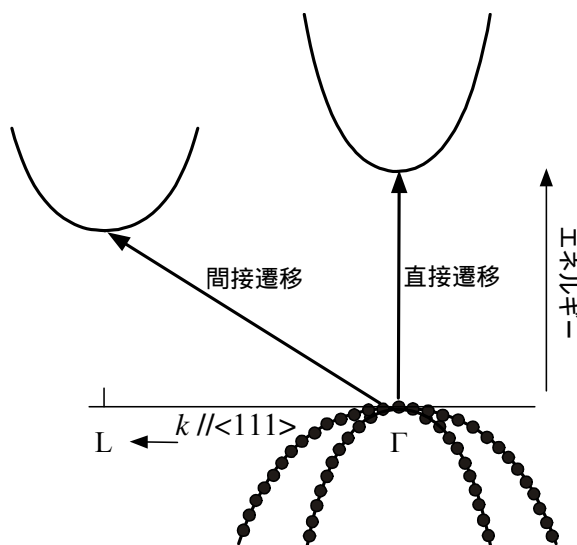


図 8.5 Ge の直接および間接端での帯間光学遷移の概念図．

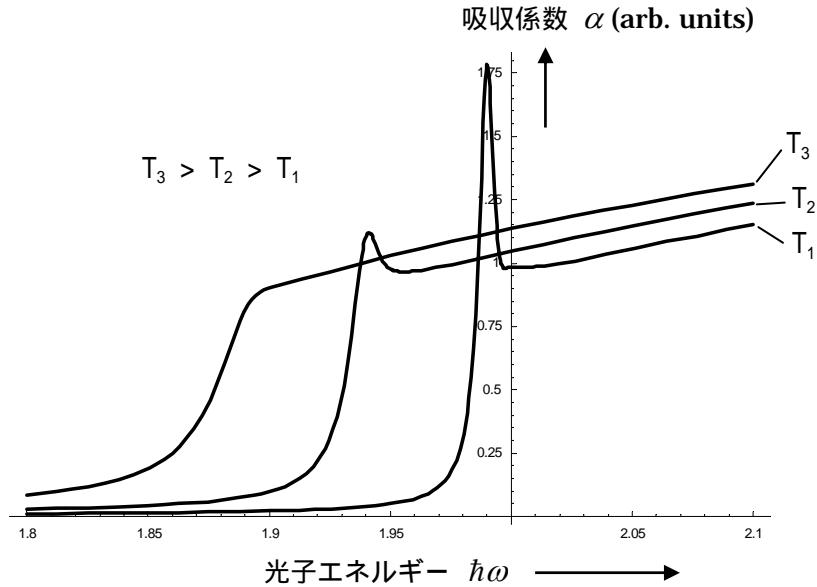


図 8.6 半導体の直接エネルギーギャップでの光吸収スペクトルの温度依存性 .

が得られる .このようにして ,半導体の直接ギャップでは帯間遷移はエネルギーギャップで垂直に立ち上がる .実際に観測される光吸収スペクトルの例を図 8.6 に示す .立ち上がった辺りで吸収係数は $\alpha = 10^3\text{-}10^4 \text{ cm}^{-1}$ のオーダーとなる .図では温度が下がると ,多くの半導体に見られるように , $E_G$  が高エネルギー側にシフトしていくとしている .高温でスペクトルは裾を引いて単調に立ち上がるが ,温度が下がると立ち上がりに鋭い尖頭構造が現れてくる .この尖頭構造は光で生成した電子と正孔がクーロン引力で引き合っ ,水素原子に類似した ,励起子ができるために生じる .

#### (b) 間接遷移

点近傍の価電子帯から L 点や X 点近傍の伝導帯への遷移では ,エネルギーだけでなく ,電子の波動ベクトルも大きく変わる .このように ,波動ベクトルの大きな変化を伴う遷移を間接遷移という .波動ベクトルが変わるには同じ大きさの波動ベクトルをもった音子の吸収または放出を伴うことが必要である .これは粒子描像での運動量保存則に対応している .吸収では音子を消してその運動量とエネルギーをもらい ,放出では音子を生成してエネルギーを失うと同時に反跳の運動量を得るわけである .”間接” という用語は音子の吸収または放出を媒介にして ,間接的に遷移が起こることを表わしている .そのため ,間接遷移では光吸収スペクトルの始まりに音子の関与が特徴的に反映される .スペクトルの起点になる光子エネルギーは ,関与する音子のエネルギーを  $E_q$  として ,

(1) 音子吸収では  $\hbar\omega = E_G - E_q$  ,そして

(2) 音子放出では  $\hbar\omega = E_G + E_q$

である .また ,音子がボース統計に従う準粒子であることより ,音子のボース分布関数を  $n_q$  と書けば ,音子吸収と音子放出の確率はそれぞれ  $n_q$  および  $n_q + 1$  に比例する .その上 ,直接遷移のときのような価電子帯と

伝導帯の間で波動ベクトルの1対1の対応がない．そのため，図 8.5 からわかるように，光子エネルギーが遷移の起点を越えていれば，遷移の可能な価電子帯と伝導帯の状態の組み合わせに光子エネルギーに依存した幅があり，それらの組み合わせの総和が，その光子エネルギーにおける光吸収係数を与える．これらのことより，

$$\alpha(\omega) = C' [n_q (\hbar\omega + E_q - E_G)^2 + (n_q + 1) (\hbar\omega - E_q - E_G)^2] \quad (8-27)$$

となる．ここで  $C'$  は定数である．温度の変化に伴う  $n_q$  の変化より生じる間接吸収スペクトルの変化を図 8.7

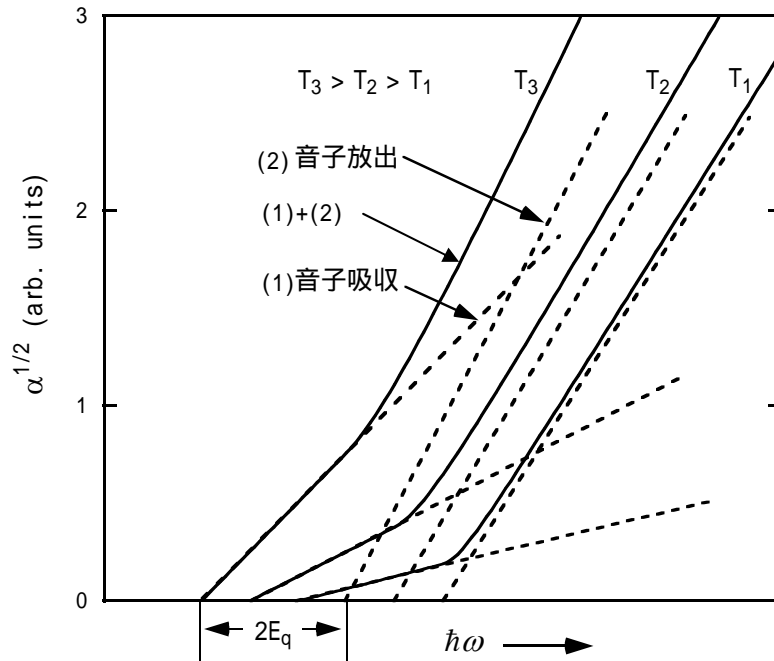


図 8.7 間接エネルギーギャップでの電子帯間光吸収スペクトルの温度による変化．

に示す．図では温度が上がると，直接遷移と同様に， $E_G$  が低エネルギー側にシフトしていくとしている．遷移が間接であるために，直接遷移に比べて遷移確率が大変低く，したがって吸収係数  $\alpha$  が  $0$  から  $50 \text{ cm}^{-1}$  程度の範囲で通常観測される．間接吸収スペクトルのもう1つの特徴は図 8.7 に示されているように， $\sqrt{\alpha}$  が光エネルギー  $\hbar\omega$  に対してほぼ直線で増加することである．音子吸収と音子放出による光吸収の二つの起点の中点から間接エネルギーギャップ  $E_G$  が求まる．実際に観測すると直接遷移のときに述べた励起子の効果により，それぞれの光吸収の起点で小さなコブ状の立ち上がりが起こる．

複数の音子が間接遷移に寄与する半導体もある．例えば Ge では  $0.008 \text{ eV}$  と  $0.027 \text{ eV}$  の二種類の音子が関与する．そのようなときは  $E_G$  の両側に複数ずつの光吸収の起点が現れることになる．

## 金属の鏡面反射

### (a) ドルーデモデル (Drude model)

いうまでもなく，金属のフェルミ準位ではエネルギーギャップが存在しない．つまり，振動子モデルで

は  $\omega_0 = 0$  である．したがって誘電関数は

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_n \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\varpi\omega} \right] \quad (8-28)$$

と書ける．これをドルーデモデルと呼ぶ．式(8-28)によれば， $\varpi, \omega \rightarrow 0$  で  $\text{Re}[\varepsilon] \rightarrow -\infty$  である．つまり低周波の光に対して強い”反”誘電性で反撥し，光の侵入を妨げる．これをプラズマ反射と云い，金属の表面で光が強く反射されるのはこのためである．図 8.8(a)に金，銀および銅で実測される反射スペクトルを示す．全ての金属で，光子エネルギーが小さいときはほぼ 100 % の反射率を示している．しかし光子エネルギーが増して

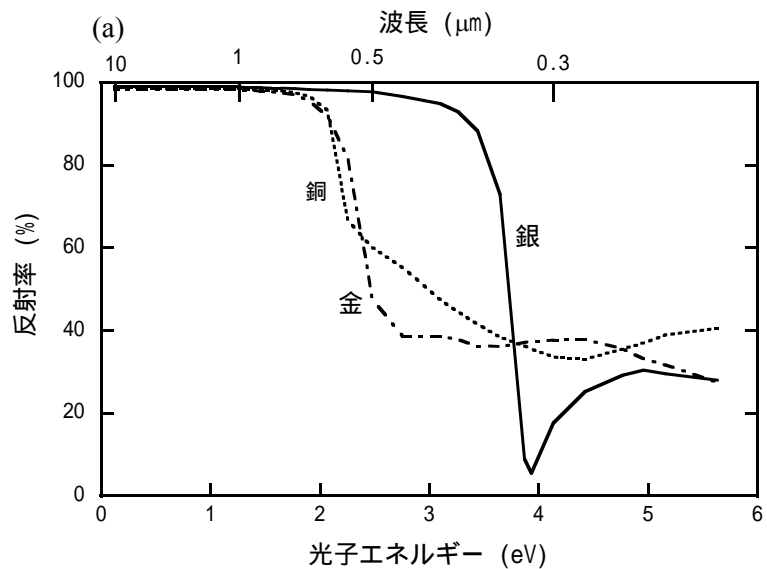
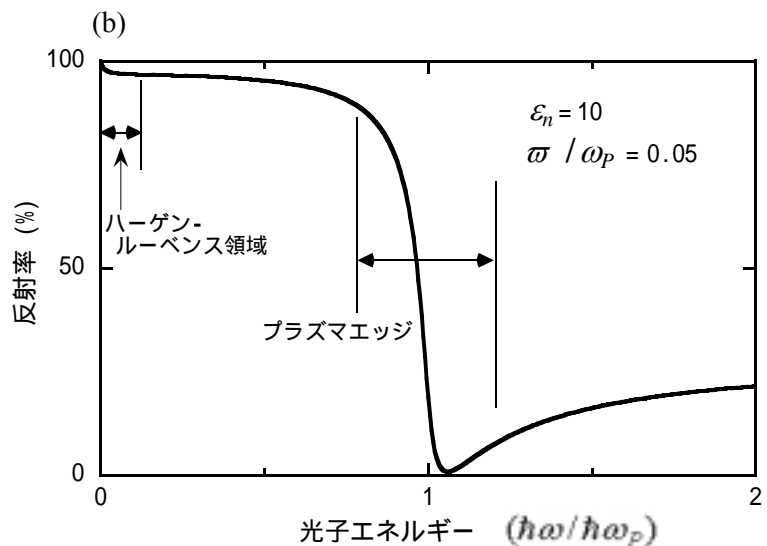


図 8.8 金，銀および銅の室温での反射スペクトル(a) と，ドルーデモデルで計算された反射スペクトルの一例(b)．



いくと，あるところで急激に反射率が低下してその後はあまり回復しないことも共通している．金属電子はある周波数までは光の電界に追従して動いて光を遮蔽するが，ある周波数以上になるともはや追従することができなくて，光を通してしまうわけである．反射率の急激な低下の起こる波長が銅と金ではそれぞれ赤色および黄色の辺りである．銀では紫色の辺りでようやく低下し始める．それぞれの金属で表面の色合いが異なるのは

このためである。

図 8.8(b)はドルーデモデルによる計算で得られる反射スペクトルの一例である。銀の反射スペクトルの特徴がほぼ完全に再現されている。銅と金で完全なプラズマエッジが見られないのは、強い電子帯間遷移が重畳しているためである。

(b) 光学電気伝導度

式(8-2)に戻って $\omega_0 = 0$ として電子の速度

$$\mathbf{v} = \frac{d\mathbf{u}}{dt} \quad (8-29)$$

を求めれば、定常解は

$$\mathbf{v} = \left(\frac{e}{m}\right) \frac{1}{-i\omega + \varpi} \mathbf{E} \quad (8-30)$$

となる。これより易動度(mobility)が

$$\mu = \left(\frac{e}{m}\right) \frac{1}{-i\omega + \varpi} \quad (8-31)$$

と表わされることが分かる。したがって電気伝導度は

$$\sigma = Ne\mu = \left(\frac{Ne^2}{m}\right) \frac{1}{-i\omega + \varpi} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_n \omega_p^2}{-i\omega + \varpi} \quad (8-32)$$

で与えられる。この $\sigma$ を $\sigma_p$ と書くと、誘電関数との間に

$$\varepsilon = \varepsilon_n + \frac{i\sigma_p}{\varepsilon_0 \omega} \quad (8-33)$$

という関係が成り立つ。易動度や電気伝導度の記述にはキャリアの散乱を緩和時間 $\tau$ で表記することが多い。このとき、

$$\tau = \frac{1}{\varpi} \quad (8-34)$$

である。通常の測定で得られる、直流電導度を $\sigma_0$ と書くと

$$\sigma_0 = \sigma(0) = \frac{Ne^2 \tau}{m} = \varepsilon_0 \varepsilon_n \omega_p^2 \tau = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_n \omega_p^2}{\varpi} \quad (8-35)$$

である。したがって、プラズマ反射のスペクトルから $\varepsilon_n$ 、 $\omega_p$  および $\varpi$ を求めれば直流電導度 $\sigma_0$ の値を評価することができる。

## 光ダイオード (LED, LD)

第 7 章で述べた整流ダイオードや、トランジスタ, および半導体のエレクトロニクス素子の多くは Ge または Si を主要素材としている。これらの素子では少数キャリアが電子機能を支えているので, 注入された少数キャリアの寿命が十分長くなければならない。電子帯間遷移の項で考察したように, 間接光学遷移の確率が極めて低いために一般に間接遷移型半導体の少数キャリアは長い寿命をもつ。間接遷移型である Ge, Si が半導体エレクトロニクス素子に多く使われるのはこのためである。

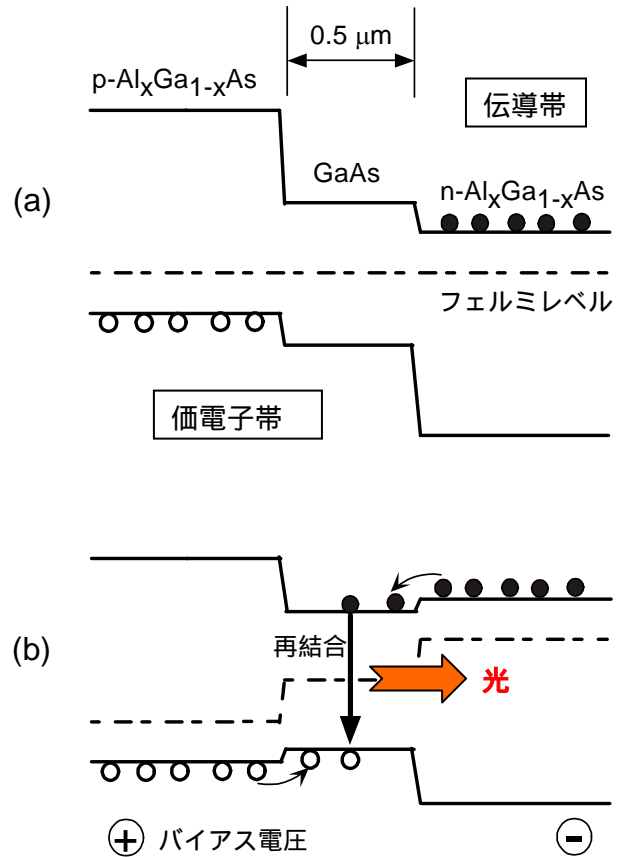


図 8.9 ダブルヘテロ接合の電子構造 (a)と, バイアス電圧を印加したときの光放射のメカニズム。

これと対照的に, 直接遷移型半導体では注入された少数キャリアは高い確率で光を放射して多数キャリアまたは反対の符号の注入キャリアと再結合をして消滅する。この原理を利用するのが光ダイオード(Light Emitting Diode : LED)である。1970年にベル研究所の林とパニッシュが世界で初めて, 半導体のレーザダイオード(Laser Diode : LD)を室温で安定に動作させることに成功した。図 8.9(a)に彼らが液相エピタキシーで創ったダブルヘテロ接合の構造を示す。図 8.9(b)に示すように  $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  側を正,  $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  側を負にしてバイアス電圧を加えると,  $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  側から正孔が, そして  $n\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$  側から電子が活性層である GaAs の薄膜結晶に注入される。注入された電子と正孔は GaAs のエネルギーギャップに相当する波長の光を放射して速やかに再結合をする。活性層内の電子と正孔の密度をそれぞれ  $N_e, N_h$  とすると, 再結合の頻度  $W$  は

$$W \propto N_e N_h \quad (8-36)$$

である。そのため、バイアス電圧を上げて注入キャリア電流を増やしていくと、ある値以上でレーザ作用を起こすようになる。

分子線エピタキシー(Molecular Beam Epitaxy : MBE)や化学気相堆積(Cheical Vapor Deposition : CVD)の技術を用いると人工的に超格子(Super Lattice)構造を作ることができる。林-パニッシュのダブルヘテロ接合の電子構造から容易に予見できるように、 $Al_xGa_{1-x}As$  と  $GaAs$  を使えば図 8.10(a)のような電子構造の超格子が可能である。これはタイプ I の超格子と呼ばれる。一般にはその他に図 8.10(b) と 8.10(c)のような、タイプ I' やタイプ II も可能である。

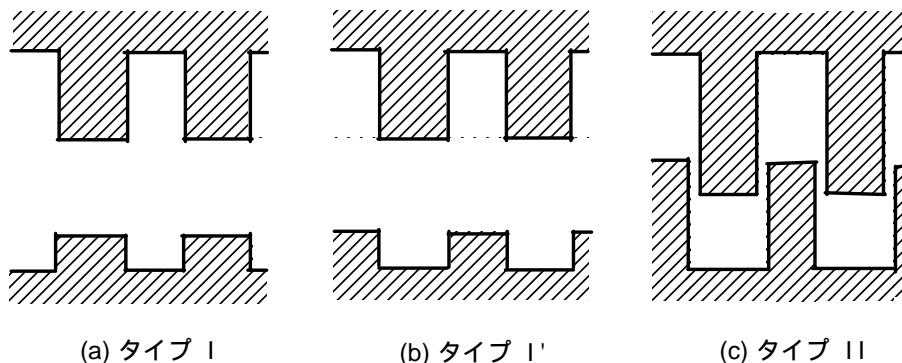


図 8.10 人工超格子の電子構造のタイプ。

図 8.11 は中村らによって製作された  $InGaN$  のレーザダイオードの実際の構造である。この系もタイプ I の超格子になる。 $n, p$  のどちら側も数段の接合を組み合わせて、活性層である  $InGaN$  の多重量子井戸(Multiple Quantum Well : MQW)に効率よく電子と正孔が注入されるよう工夫されている。青色や白色および紫外の発光ダイオードも類似の構造で作られている。

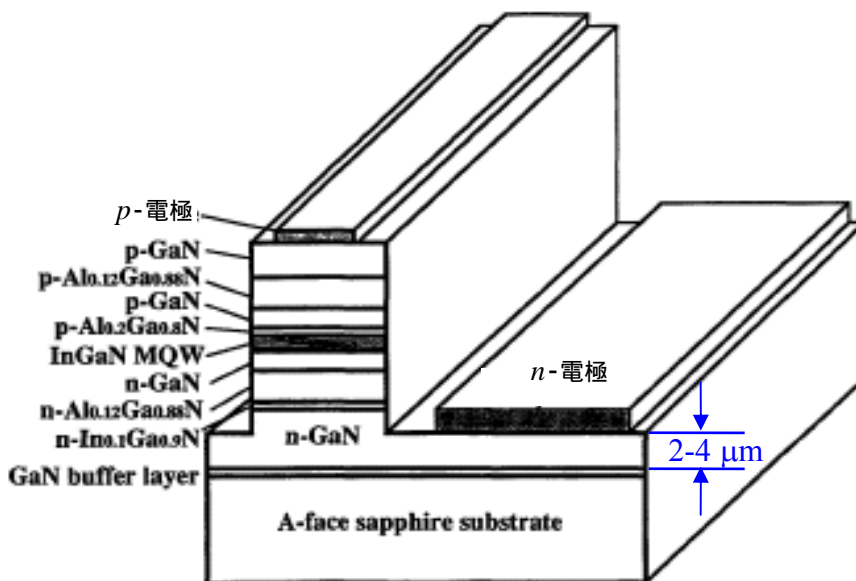


図 8.11 中村らが製作した  $InGaN$  の LD。



演習問題 [8.1] エネルギーギャップのある物質では，光子エネルギーがエネルギーギャップよりも低いとき，光の波長が短くなるにつれて屈折率が増大することを説明せよ．

演習問題 [8.2] 林-パニッシュのダブルヘテロ接合では

- (a) GaAs の層に注入された電子と正孔は層内に閉じ込められるという．なぜか．
- (b) 電子と正孔の再結合で放射された光も，全反射のために GaAs の層の中に閉じ込められるという．この事情を説明せよ．

演習問題 [8.3] 銀の反射スペクトルより，次の問に答えよ．

- (a)  $\epsilon_1$  の値はおよそ 15 と見積もられる．なぜか．
- (b)  $m$  を電子の静止質量と仮定して電子密度  $N$  を求めよ．
- (c)  $\hbar\omega$  の値は反射率が 50 % の位置でスペクトルに接線を引いたとき，反射率が 0 % となる点までの光子エネルギーの差異におよそ等しい．この値を用いて直流電気伝導度を見積もれ．

演習問題 [8.4] Drude モデルで

- (a) 反射率が極小になる  $\omega$  を求めよ．
- (b)  $\text{Im}\left[\frac{-1}{\epsilon}\right]$  が極大になる  $\omega$  と，そのときの極大値を求めよ．

付録

エネルギーの換算率表

	eV	K	J	cal
1 eV =	1	$1.160444 \times 10^4$	$1.602177 \times 10^{-19}$	$3.8274 \times 10^{-20}$
1 K = $1 k_B \times 1K =$	$0.86173 \times 10^{-4}$	1	$1.380658 \times 10^{-23}$	$3.2982 \times 10^{-24}$
1 J =	$0.62415 \times 10^{19}$	$0.72429 \times 10^{23}$	1	$2.3888 \times 10^{-1}$
1 cal =	$0.26127 \times 10^{20}$	$0.30319 \times 10^{24}$	4.18605	1

基本定数

真空の誘電率 $\epsilon_0$	$8.854187817 \times 10^{-12}$ F/m
真空中の光速 $c$	$2.99792458 \times 10^8$ m/s
プランク定数 $h$	$6.6260755 \times 10^{-34}$ J · s
$\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.0545726 \times 10^{-34}$ J · s
電子の電荷の絶対値 $ e $	$1.60217733 \times 10^{-19}$ C
電子の(静止)質量 $m$	$9.1093897 \times 10^{-31}$ kg
陽子の質量 $m_p$	$1.6726231 \times 10^{-27}$ kg
ボルツマン定数 $k_B$	$1.380658 \times 10^{-23}$ J/K

## 演習問題解答例

### 演習問題 [1.1]

実空間の基本格子ベクトルを  $a, b$  とし, 基本逆格子ベクトルを  $A, B$  とすると,

$$a \cdot A = b \cdot B = 2\pi$$

$$a \cdot B = b \cdot A = 0$$

つまり,  $A, B$  はそれぞれ  $b, a$  に垂直で,  $a, b$  との内積が  $2\pi$  に等しいベクトルである.

したがって  $a, b$  が斜方格子を作るなら,  $A, B$  はその斜方格子を回転させた斜方格子を作る. [各自で図を描いて確認すること.]

### 演習問題 [1.2]

実空間の fcc 格子と bcc 格子の逆格子はそれぞれ bcc および fcc 格子となる. [本講義ノートに基づいて各自で計算して確認すること.]

$$d_{(hkl)} = \frac{2\pi}{|G_{hkl}|}$$

より, fcc 格子では

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{(-h+k+l)^2 + (h-k+l)^2 + (h+k-l)^2}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 + (h-k)^2 + (k-l)^2 + (l-h)^2}}$$

また, bcc 格子では

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{(h+k)^2 + (k+l)^2 + (l+h)^2}}$$

### 演習問題 [1.3]

$$a = a' - b' + c'$$

$$b = b' - c' + a'$$

$$c = c' - a' + b'$$

### 演習問題 [1.4]

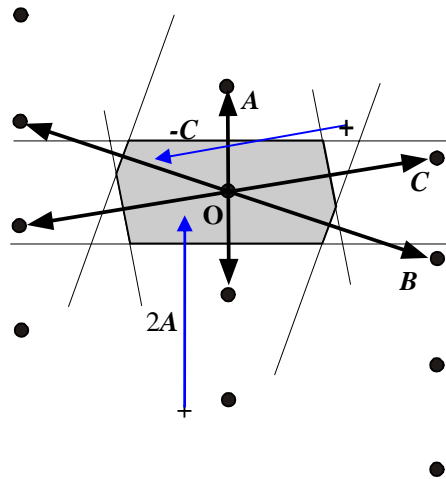
逆格子が bcc の場合, 原点に対して最近接の格子は立方体の 8 個のコーナーであるから, 垂直 2 等分割面は正 8 面体を作る. さらに, 上下前後左右に 6 個の第 2 近接格子があるから, 原点からそれらを結ぶ線を垂直 2 等分割する面が 6 面できる. したがって実空間で fcc の格子の第 1 ブリルアンゾーンは 14 面体になる.

逆格子が fcc の場合, 原点に対して最近接の格子点は,  $x, y, z$  の各軸のまわりに 4 個ずつの計 12 個あるから垂直 2 等分割面は正 12 面体を作る. 原点の上下前後左右にある 6 個の第 2 近接格子までの中点は正 12 面体の頂点にあるので, 正 12 面体を分割しない. したがってこの正 12 面体の実空間で bcc の格子の第 1 ブリルアンゾーンである.

演習問題 [1.5] 単純六方晶の逆格子は単純六方晶. 第 1 ブリルアンゾーンは六方柱形. 公式による計算と作図だけなので, 説明は省略.

演習問題 [1.6]

は  $-C=-(A+B)$  , は  $+2A$  の  
移動により第 1 ブリルアン  
ゾーンの中に入る .



演習問題 [1.7]

運動方程式 :

$$m \frac{d^2 u_l}{dt^2} = f(u_{l-1} - u_l + u_{l+1} - u_l) = f(u_{l-1} + u_{l+1} - 2u_l)$$

これに波動解  $u_j = u_0 e^{i(kx_j - \omega t)}$  を代入すると +

$$m(i\omega)^2 u_l = fu_l (e^{-ika} + e^{ika} - 2) = 2fu_l (\cos ka - 1)$$

$$m\omega^2 = 2f(1 - \cos ka)$$

これより ,  $m\omega^2 = 4f \sin^2 \frac{ka}{2}$  ,

$$\omega = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|$$

である .

解答には  
この部分が  
必要 .

このモデルでは第 1 ブリルアンゾーンは  $-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$  である . 外側の解は ,  $\pm \frac{2n\pi}{a}$  だけ折り返すと第 1 ブリルアンゾーンの中に入る .

### 演習問題[2.1]

(a)  $\frac{1 \times 10^{-2}}{0.3 \times 10^{-9}} = 3.3 \times 10^7$  個

(b)  $(3.3 \times 10^7)^3 = 3.6 \times 10^1 \times 10^{21} = 3.6 \times 10^{22}$  個

### 演習問題[2.2]

(a)  $\omega = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin \frac{k_x a}{2} \right|$  であるから,  $k_x = \pm \frac{\pi}{a}$  のとき,  $\omega = 2\sqrt{\frac{f}{m}}$  である. また

$u_j = u_0 e^{i(kx_j - \omega t)}$  であるから,

$x = 0$  の原子の振動は  $u_{x=0} = u_0 e^{-i\omega t}$  と表わされ,

$x = \pm a$  の原子の振動は  $u_{x=\pm a} = u_0 e^{i(\pm\pi - \omega t)} = -u_0 e^{-i\omega t}$  と表わされる.

つまり隣接する原子の間では常に振幅が等しく方向(位相)が逆になって振動している.(図は省略)

(b)  $\omega \cong 2\sqrt{\frac{f}{m}} \frac{a}{2} |k_x| = \sqrt{\frac{f}{m}} a |k_x|$

このとき, 各原子はほとんど同じ方向(位相)に揃って振動している.(図は省略)

(c)  $k_x$  が小さいときは隣接する原子の間で位相差が小さいので小さな復元力しか働かない. しかし,  $k_x$  が大きくなるにつれて位相差が増し, 復元力が強くなるので,  $\omega$  が増す.

### 演習問題[2.3]

本講義ノート 14 頁(2-3)式のボース因子  $n_k$  の温度依存性が示すように, 物体の温度が上がることは音量子の個数が増すこと, すなわち格子振動の振幅が増すことである. このとき, 音量子の個数に比例して内部エネルギー  $U$  が上がる(本ノート(2-2)式). 熱力学第 1 法則より  $dU = dW + dQ$  であるが, 高圧で加圧しない限り  $dW \cong 0$  であるから,  $U$  を上げる, すなわち  $dU > 0$  とするためには  $dQ > 0$  でなければならないので, 外から熱を加える必要がある.

### 演習問題[3.1]

(a)  $\text{Pd}^{46} = 2(1s) + 2(2s) + 6(2p) + 2(3s) + 6(3p) + 2(4s) + 10(3d) + 6(4p) + 10(4d)$   
 $= \text{Kr}^{36} + 10(4d)$

(b)  $\text{Nd}^{60} = \text{Xe}^{54} + 2(6s) + 4(4f)$

(c)  $\text{Pb}^{82} = \text{Xe}^{54} + 2(6s) + 14(4f) + 10(5d) + 2(6p)$

ここで()の前の数字は電子の数, ()の中は原子軌道を表わす.

### 演習問題 [4.1]

イオン性が高いとき, 結晶の自由エネルギー, すなわち内部エネルギーはマーデルング・エネルギーと斥力エネルギーの総和に等しい. 結合長が等しいなら配位数が高いほど, 負のマーデルング・エネルギーが

大きいので自由エネルギーが低くなり，したがって配位数の高い構造がより安定になるものと考えられる．

ここでは考察を進めて，斥力エネルギーを取り入れて構造の安定性を考えておこう．いま，最近接原子間距離を  $R$  として最近接原子対の斥力エネルギーを

$$\frac{R}{\varepsilon e \rho}$$

と表わすと，配位数が  $z$  の結晶構造の内部エネルギーは

$$U = N\left(-\alpha \frac{q^2}{R} + z\varepsilon e \frac{-R}{\rho}\right)$$

である．ここで  $\alpha$  はマードリング定数であり， $\varepsilon$  と  $\rho$  はそれぞれ，斥力の強さと斥力の及ぶ範囲を表す定数である．安定な状態では  $U$  が極小となっているので，

$$\frac{dU}{dR} = N\left(\alpha \frac{q^2}{R^2} - \frac{z\varepsilon}{\rho} e \frac{-R}{\rho}\right) = 0$$

という関係が常に成り立っている．これより，

$$z\varepsilon e \frac{-R}{\rho} = \alpha \frac{\rho q^2}{R^2}$$

である．これを上の  $U$  の式に代入すると，

$$U = -N\alpha \frac{q^2}{R} \left(1 - \frac{\rho}{R}\right)$$

が導かれる．

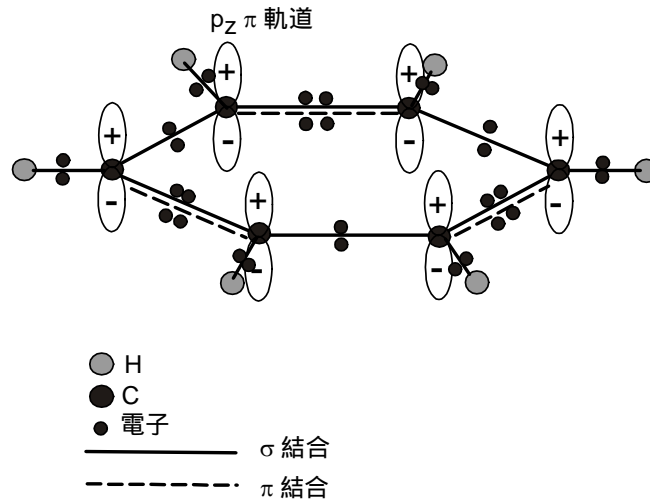
つまり，イオン性が高いときは1つの結晶構造の内部エネルギーは配位数  $z$  に依らず，マードリング定数のみに依存することが分かる．斥力エネルギーを，レナード-ジョーンズ型の  $B/R^{12}$  としても同様の結論が得られる．配位数が高いほどマードリング定数が大きいので，配位数の高い結晶構造ほど自由エネルギーが低くなり，安定になると言える．

もう1点考えねばならないことは陰イオンの接触の問題である．陽イオンと陰イオンの半径比が小さいと CsCl 型では陰・陽イオンが接触する前に陰イオンどうしの接触がおこり，さらに，半径比が  $\sqrt{2}-1=0.414$  よりも小さいと NaCl 型でも陰イオンの接触がおこる．このような場合には陰イオンどうしの反撥が重要な要素になる．これを2重反撥という．これについては桐山良一，桐山秀子「構造無機化学 I」(共立全書 16)に詳しく述べられている．

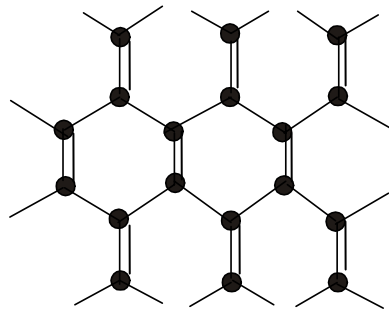
#### 演習問題[4.2]

$C_6H_6$  分子を斜め上から見て描いた，価電子と原子間結合の概念図を下に示す．

それぞれの結合が2個の共有電子で形成されており，電子の総数が  $C_6H_6$  分子の価電子の個数，30，に等しいことが確認できる．



演習問題[4.3]



グラファイトのπ結合 . ±120 ° 回転した構造もこれと同等である .

演習問題[5.1]

自由電子モデルでは  $\frac{dn(E)}{dE} = D(E) = aE^{\frac{1}{2}}$ ,  $a = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$  であるから

$$n(E) = \int_0^E D(E) dE = a \int_0^E E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{3} a E^{\frac{3}{2}} \quad \text{である . したがって}$$

$$n = n(E_F) - n(0) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_F} = n(E_F) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \frac{a}{2} E_F^{-\frac{1}{2}} = \frac{2}{3} a E_F^{\frac{3}{2}} + \frac{\pi^2 (k_B T)^2 a}{12} E_F^{-\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{2}{3} a E_F^{\frac{3}{2}} \left[ 1 + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{8 E_F^2} \right] \quad \text{となる.}$$

演習問題[5.2]

(5-17)式より,  $n = n(E_F) - n(0) + \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_F} = n(E_{F0}) - n(0)$  であるから

$$n(E_F) = n(E_{F0}) - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6} \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_F}$$

と求まる. 一方,  $E = E_{F0}$  の周りで  $n(E)$  が特段急激に変化していなければ, テーラー展開により

$$n(E_F) = n(E_{F0}) + \left[ \frac{dn(E)}{dE} \right]_{E_{F0}} (E_F - E_{F0}) = n(E_{F0}) + D(E_{F0})(E_F - E_{F0})$$

と近似できるから, 二つの式より

$$E_F = E_{F0} - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6 D(E_{F0})} \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_F} \approx E_{F0} - \frac{\pi^2 (k_B T)^2}{6 D(E_{F0})} \left[ \frac{dD(E)}{dE} \right]_{E_{F0}}$$

が得られる.

演習問題[5.3]

エントロピーが

$$\begin{aligned} S &= k_B \ln W = 2k_B [\ln N! - \ln M! - \ln(N-M)!] \\ &\cong 2k_B [N \ln N - M \ln M - (N-M) \ln(N-M)] \end{aligned}$$

であるから

$$\frac{dS}{dM} = 2k_B [-\ln M - 1 + \ln(N-M) + 1] = 2k_B \ln\left(\frac{N-M}{M}\right) = 2k_B \ln\left(\frac{N}{M} - 1\right)$$

である. そうすると

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{2(E-E_F)dM} = \frac{2k_B}{2(E-E_F)} \ln\left(\frac{N}{M} - 1\right) = \frac{k_B}{(E-E_F)} \ln\left(\frac{N}{M} - 1\right)$$

が得られる. したがって

$$\frac{N}{M} - 1 = e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}$$

となる. これを書き換えれば



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

が導かれる。

#### 演習問題[5.4]

(a) 一般に，関数  $F(x)$  を  $x = x_0$  で折り返した鏡映の関数は  $F(2x_0 - x)$  である。いま，

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

であるから， $f(E)$  と  $1-f(E)$  は互いに  $E = E_F$  で折り返した鏡映の関係になっている。また， $E_F \gg k_B T$  なら，

$$E = 0 \text{ および } E > 2E_F \text{ で実質的に } f(E) = 0 \text{ なので } \int_0^{E_F} [1-f(E)]dE = \int_{E_F}^{2E_F} f(E)dE \approx \int_{E_F}^{\infty} f(E)dE \text{ である。}$$

(b)  $1-f(E)$  は電子の存在しない確率であるから，(a)の関係は，フェルミエネルギーより下の正孔の密度がフェルミエネルギーより上の電子の密度にほぼ等しいことを物語っている。

#### 演習問題[6.1]

(5-8)式より電位差は

$$V = \frac{E_F(T_1) - E_F(T_2)}{|e|} = \frac{k_B^2 \pi^2}{12|e|E_{F0}} (T_1^2 - T_2^2) = \frac{k_B^2 \pi^2}{12|e|E_{F0}} (T_1 + T_2)(T_1 - T_2) = S(T_1 - T_2)$$

であるから，

$$S = \frac{k_B^2 \pi^2}{12|e|E_{F0}} (T_1 + T_2) = \frac{k_B^2 \pi^2}{6|e|E_{F0}} T$$

である。

#### 演習問題[6.2]

Cu では  $E_F = 7.0 \text{ [eV]} = 7.0 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ [J]}$ ， $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ [J/K]}$

したがって  $T_1 + T_2 = 2 \times 300 = 600 \text{ K}$  のとき

$$S = \frac{(1.38 \times 10^{-23})^2 \times \pi^2 \times 600}{12 \times (1.6 \times 10^{-19})^2 \times 7.0} = \frac{1.13 \times 10^{-42}}{2.15 \times 10^{-36}} = 0.53 \times 10^{-6} \text{ [V/K]}$$

#### 演習問題 [6.3]

Ag の 1 原子当り 1 個の伝導電子があるとするので  $n = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。図 2.5 より

$$\frac{C_v}{T} = \frac{\pi^2 k_B}{2} \frac{n}{T_F} = 1.35 \times 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} = 1.35 \times 4.186 \times 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2} = 5.7 \times 10^{-4} \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}^2}$$

$$\text{ゆえに } T_F = \frac{\pi^2 \times 1.38 \times 10^{-23} \times 6.02 \times 10^{23}}{2 \times 5.7 \times 10^{-4}} = 7.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$E_F = k_B T_F = 1.38 \times 10^{-23} \times 7.2 \times 10^4 \text{ J} = \frac{1.38 \times 10^{-23} \times 7.2 \times 10^4}{1.6 \times 10^{-19}} \text{ eV} = 6.2 \text{ eV}$$

### 演習問題 [7.1]

エネルギーギャップが大きいので価電子帯からの電子励起は少なく無視できるものとする。また、一般性を考慮して、 $N_A < N_D$  のアクセプターをドナーが補償しているものとする。このとき

$$n + N_A = (1 - f_D) N_D = \frac{\frac{1}{2} N_D e^{(E_D - \zeta)\beta}}{1 + \frac{1}{2} e^{(E_D - \zeta)\beta}} = \frac{\frac{1}{2} N_D e^{E_D \beta}}{e^{\zeta \beta} + \frac{1}{2} e^{E_D \beta}}$$

であるから、

$$e^{\zeta \beta} = \frac{1}{2} \left( \frac{N_D}{n + N_A} - 1 \right) e^{E_D \beta}$$

となる。したがってフェルミ準位は、

$$\zeta = E_D + k_B T \log_e \frac{1}{2} \left( \frac{N_D}{n + N_A} - 1 \right) = E_D - k_B T \log_e \left\{ \frac{2(n + N_A)}{N_D - n - N_A} \right\}$$

のように、 $n$  とともに変化する。 $N_A < N_D/3$  のときと  $N_A > N_D/3$  のときでそれぞれ、 $\log_e \frac{2N_A}{N_D - N_A}$  が負と正

の異なる符号をもつ。したがって、 $N_A < N_D/3$  のときは温度が上がってドナー電子が伝導体に熱励起され、 $n$  が増していくと、最初  $\zeta$  はドナー準位  $E_D$  から上に上昇した後、 $k_B T = E_d$  となる温度の前後で下降に転じて、 $E_D$  よりも下の方に降下していく。一方、 $N_A > N_D/3$  のときは初めから  $E_D$  よりも下の方に降下していく。なお、それぞれの温度での  $\zeta$  の値は  $n$  と  $\zeta$  の間の関係式

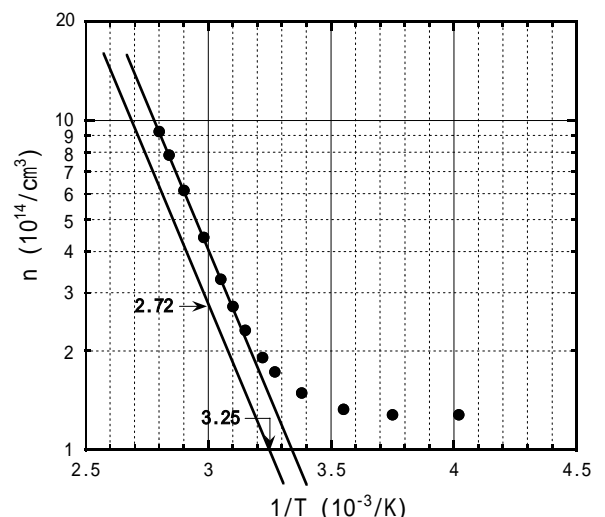
$$n = \int_{E_c}^{\infty} D_n(E) f_n(E) dE = \int_{E_c}^{\infty} \frac{D_n(E)}{e^{(E - \zeta)\beta} + 1} dE$$

と連立して決まる。

### 演習問題 [7.2]

(a) アレニウスプロットの真性領域に直線を適用すると、右図のように勾配が求まるから、 $a$  を定数として

$$N = a e^{-\frac{E_G}{2k_B T}} = a e^{-\frac{T_G}{2T}} = a e^{-\frac{1}{0.25 \times 10^{-3}} \left( \frac{1}{T} \right)}$$



である．これより， $\frac{T_G}{2} = \frac{1}{0.25 \times 10^{-3}}$ ， $\therefore T_G = 8.0 \times 10^3$  K

が得られる．したがって

$$E_G = k_B T_G = 0.86 \times 10^{-4} \times T_G \text{ [eV]} = 0.69 \text{ [eV]}$$

と求められる．

(b) Ge のエネルギーギャップは光吸収測定より室温近傍でおよそ 0.63 eV と得られているので，このホール測定のデータはほぼ一致する．

#### 演習問題 [7.3]

多数の文献や教科書に詳しく述べられているので省略．

#### 演習問題 [7.4]

逆方向電圧が増していくと  $p$  側の価電子帯の上部と  $n$  側の伝導帯の下部がエネルギー的に重なり合うようになり，価電子帯から伝導帯に欠乏層を通り抜けて電子のトンネル移動が可能になる．これをツェナー降伏といい， $n$  側から  $p$  側で大電流が流れる．欠乏層が薄いときこの現象は数ボルトの逆バイアスで起こる．一方，欠乏層が厚くてツェナー降伏が起こらなくても，少数キャリアの電子および正孔が欠乏層の中で受ける電界加速が増すと結晶格子と衝突することによって価電子帯から伝導帯にエネルギーギャップを越えて電子を励起してキャリアを増倍する現象が起こる．この現象ではなだらかにキャリア数が増すのでアバランシェ降伏と呼ばれ，Si では 10 V 近くの逆バイアスで起こる．

#### 演習問題 [8.1]

振動子モデルで誘電率が

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_n \left[ 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} \right]$$

である．エネルギーギャップのある物質では  $\hbar\omega_0$  の値がエネルギーギャップから上に広がっているとみなすことができる． $\omega_0 - \omega \gg \gamma$  では誘電率は実数

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_n \left[ 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2} \right]$$

で， $\omega$  の増加とともに増大する．したがって  $n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)}$  も  $\omega$  の増加とともに増大する．

#### 演習問題 [8.2]

(a) 図 8.8(b) に示されているように，バイアスが加わっても  $p\text{-Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  と  $\text{GaAs}$  の伝導帯の間に段差があるので  $n\text{-Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  から注入された電子は  $p\text{-Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  の方に移動することができない．同様に  $n\text{-Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  と  $\text{GaAs}$  の価電子帯の間にも段差があるので， $p\text{-Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{As}$  から注入された正孔は

n-Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As の方に移動することができない．このようにして，電子も正孔も GaAs 層に閉じ込められる．

(b) Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As の方が GaAs よりもエネルギーギャップが大きいので，演習問題[8.1]で考察したように GaAs のエネルギーギャップに相当する光よりも長波長の光に対しては GaAs の方が屈折率が大きい．したがって GaAs 中の光が接合面に斜めに入射するとある角度以上で全反射が起きて Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>As の方に抜け出さない．その結果，光も GaAs の中に閉じ込められて光のロスが抑制される．

### 演習問題 [8.3]

(a) 透明なときは，反射率を  $R$  として  $n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}$  である．データより 5 eV 以上の光エネルギーで  $R = 0.35$

程度と見積もられるので， $\varepsilon_n = n^2 \approx 15$  となる．

(b) 実験データより， $\hbar\omega_p = 3.8$  eV である．これより

$$\omega_p = \frac{3.8 \times 1.6 \times 10^{-19}}{\hbar} = \frac{3.8 \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.05 \times 10^{-34}} = 5.79 \times 10^{15} \quad \left[ \frac{1}{s} \right]$$

また， $\varepsilon_n \varepsilon_0 \omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m}$  であるから， $N = \left(\frac{m}{e^2}\right) \varepsilon_n \varepsilon_0 \omega_p^2$ ．これより，

$$\begin{aligned} N &= \left(\frac{m}{e^2}\right) \varepsilon_n \varepsilon_0 \omega_p^2 = \frac{9.1 \times 10^{-31} \times 15 \times 8.85 \times 10^{-12} \times (5.79 \times 10^{15})^2}{(1.6 \times 10^{-19})^2} = \frac{4.05 \times 10^{-9}}{2.56 \times 10^{-38}} \\ &= 1.58 \times 10^{29} \quad \text{m}^{-3} = 1.58 \times 10^{23} \quad \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

(c) 実験データより  $\hbar\omega \approx 0.18$  eV と見積もることができる．これより

$$\omega = \frac{0.18 \times 1.6 \times 10^{-19}}{1.05 \times 10^{-34}} = 2.74 \times 10^{14} \quad \left[ \frac{1}{s} \right]$$

したがって(8-14)式より

$$\begin{aligned} \sigma_0 &= \frac{\varepsilon_n \varepsilon_0 \omega_p^2}{\omega} = \frac{15 \times 8.85 \times 10^{-12} \times (5.79 \times 10^{15})^2}{2.74 \times 10^{14}} = \frac{4.45 \times 10^{21}}{2.74 \times 10^{14}} = 1.6 \times 10^7 \quad \left[ \frac{1}{\Omega\text{m}} \right] \\ &= 1.6 \times 10^5 \quad \left[ \frac{\text{S}}{\text{cm}} \right] \end{aligned}$$

### 演習問題 [8.4]

(a) 反射率が極小になるのは  $n = \sqrt{\varepsilon} = 1$  のとき．すなわち

$$\omega = \sqrt{\frac{\omega_p^2}{1 - \frac{1}{\varepsilon_n}} - \varpi^2}$$

(b)  $\text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon}\right] = \frac{1}{\varepsilon_n} \frac{\omega_p^2 \varpi \omega}{(\omega_p^2 - \omega^2)^2 + \varpi^2 \omega^2}$  は  $\omega = \omega_p$  で極大値  $\text{Im}\left[\frac{-1}{\varepsilon}\right] = \frac{1}{\varepsilon_n} \frac{\omega_p}{\varpi}$  をもつ .

## 担当教員プロフィール

黒田 規敬(くろだ のりたか)

1942 年 兵庫県生れ

1965 年 神戸大学理学部物理学科卒

1967 年 東北大学大学院物理学専攻修士課程修了

1970 年 関西学院大学大学院物理学専攻博士課程理学博士

1971 年より東北大学金属材料研究所助手 ,同助教授 ,熊本大学工学部教授を経て ,熊本大学大学院教授を 2008 年定年退職 ,同年熊本大学工学部非常勤講師 . この間米国パーデュー大学客員高等研究員 (1975-1977 年) , 東北大学客員教授 (2000 年 , 2007 年) , 大阪大学招聘教授 (2005 年) 等を兼務 .

専門分野 固体物性学 . 特に , 半導体の光物性 .

主な著書 Semiconductors and Semimetals Vol.54 , *High Pressure in Semiconductor Physics* (共著 , Academic Press , New York , 1998 年) .

丸善実験物理学講座 12 巻「実験環境技術」(共著 , 丸善 , 2000 年) .

現代技術の物理学 (単著 , 創想舎 , 2007 年)

熊本大学学術リポジトリに公開 <http://reposit.lib.kumamoto-u.ac.jp/handle/2298/10969>

実験物理科学シリーズ 5 巻「強磁場の発生と応用」(共著 , 共立出版 , 2008 年) .

原著論文 多数 . 一部は熊本大学学術リポジトリに公開 <http://reposit.lib.kumamoto-u.ac.jp/>

## 固体物性学講義ノート

---

### 熊本大学学術リポジトリ

第 1 版	2008 年 7 月 1 日
第 2 版	2009 年 4 月 1 日
第 3 版	2010 年 3 月 18 日